

Univerzita Karlova

Přírodovědecká fakulta

Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Geologie

Geologie životního prostředí



Bc. Marta Koudelová

Chemické složení fotovoltaických panelů a jejich rizikovost

Chemical composition of photovoltaic panels and assessment of their environmental risks

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Ladislav Strnad, Ph.D.

Konzultant diplomové práce: RNDr. Ondřej Šebek, Ph.D.

Praha, 2017

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 19. 7. 2017

Podpis

Poděkování

Děkuji svému školiteli, doc., RNDr. Ladislavu Strnadovi, Ph.D. za vedení práce, odborné konzultace, pomoc a rady při analýze, měření vzorků a velký díl trpělivosti. Děkuji také prof., RNDr. Vojtěchu Ettlerovi, Ph.D., který mě vedl při loužících experimentech. Poděkování patří i RNDr. Ondřeji Šebkovi, Ph.D. za to, že mě k této práci přivedl, pomohl mi při jejím vypracování a poskytl mi mnoho cenných rad.

Dále bych chtěla poděkovat paní Marii Fayadové, LGÚ UK a jejím zaměstnancům, paní Ing. Věře Vonáskové a paní Lence Jílkové, za pomoc a rady při zpracování a analýze vzorků během vypracování této práce.

Také děkuji Mgr. Janu Vrbovi MBA, Radku Srbeckému, Ing. Lukáši Ploškovi a Ing. Martinu Fišerovi z firem Asekol a Enviropol. Za poskytnuté vzorky fotovoltaických panelů děkuji firmě Stena Technoworld.

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá chemickým složením fotovoltaických panelů a posouzením jejich rizikovosti z hlediska životního prostředí. V rešeršní části je shrnuta charakterizace fotovoltaických panelů včetně složení jejich vrstev a významu některých specifických kovů v těchto zařízeních. Práce zmiňuje i životní cyklus fotovoltaických panelů od výroby do konce životnosti včetně několika prací o jejich recyklaci.

Praktická část je zaměřená na chemickou analýzu několika různých typů fotovoltaických panelů. Analýzy potvrdily kromě hlavních prvků panelů (Si, Al, Fe, Na, Ca) zvýšené obsahy zájmových prvků (zejména některých kovů jako Cu, Ag, Sb, Sn, Zn, Pb) na úrovni desítek až tisíců mg/kg v závislosti na typu zpracovávaného vzorku. Potenciálně ekonomicky zajímavou hodnotu vykazují obsahy Ag. Koncentrace Ag dosahují hodnot stovek až 1 300 mg/kg (~ 1 200 g Ag/t panelů) pro některé typy zpracovávaných vzorků. Z další kovů vykazují vysoké hodnoty Cu (až 16 700 mg/kg), Sb (až 1 890 mg/kg) nebo Sn (až 2 050 mg/kg).

Na základě stanovených koncentrací zájmových prvků (vybraných kovů) ve vzorcích všech typů panelů, byly vybrány vzorky k loužicím experimentům. Loužicí experimenty (za pomoci činidel deionizované vody a EDTA) byly provedeny ve dvou časových intervalech (24 a 168 hod). Byla prokázána velmi nízká vyluhovatelnost kovů ze zkoumaných vzorků panelů (řádově v ‰ a nižší). Na základě zvolené metodiky je možné zařadit studované vzorky fotovoltaických panelů mezi inertní odpady (Rozhodnutí Rady ES 1999/31/ES, čl. 16, příl. II).

Klíčová slova: fotovoltaický panel, chemické složení, extrakce, rizikovost

SUMMARY

The diploma work deals with chemical composition of photovoltaic panels and assessment of their environmental risks. In its introduction part, the characterization of photovoltaic panels, including the composition of their layers and the significance of some specific metals in these facilities, is summarized. The introduction part also mentions the life cycle of photovoltaic panels from production to end of life.

The experimental part is focused on chemistry of several different types of photovoltaic panels. In addition to the major elements of the panels (Si, Al, Fe, Na, Ca), the analyzes confirmed the increased content of interest metals (especially Cu, Ag, Sb, Sn, Zn, Pb) at tens to thousands of mg/kg depending on the processed sample. A potentially economically interesting value is Ag. The Ag concentrations range from hundreds to 1,300 mg/kg (~ 1,200 g Ag / t of panels) for some types of processed samples. High concentrations exhibit Cu (up to 16,700 mg/kg), Sb (up to 1,890 mg/kg) or Sn (up to 2050 mg/kg).

Leaching experiments (using deionized water and EDTA reagents) were performed at two time intervals (24 and 168 hours). Very low leachability of the metals from the studied samples (in order of per mil or less) has been demonstrated. The studied samples of photovoltaic panels can be classified as category “inert waste” (Council Decision EC, 1999/31/EC, ar. 16, An. II).

Key words: photovoltaic panel, chemistry, extraction, environmental risk

OBSAH

1. ÚVOD	1
2. REŠERŠNÍ ČÁST.....	3
2. 1. Popis fotovoltaického jevu	3
2. 2. Obecný popis vrstev fotovoltaických panelů	3
2. 3. Členění fotovoltaických panelů.....	6
2. 4. Použití kovů ve fotovoltaických panelech.....	10
2. 5. Životní cyklus fotovoltaických panelů.....	11
2. 5. 1. Výroba.....	11
2. 5. 2. Průběh životního cyklu fotovoltaického panelu	12
2. 6. Metody recyklace a charakterizace fotovoltaických panelů.....	14
3. METODIKA PRÁCE.....	16
3. 1. Odběr a příprava vzorků.....	16
3. 1. 1. Příprava vzorků pro celkové stanovení prvků	18
3. 1. 2. Příprava vzorků pro loužící experimenty	20
3. 2. Mineralizace vzorků.....	20
3. 3. Průběh loužících experimentů.....	22
3. 4. Použité analytické metody	22
3. 4. 1. Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem	22
3. 4. 2. Loužící metody.....	23
3. 4. 3. Atomová absorpční spektrofotometrie	27
3. 4. 3. 1. Stanovení rtuti	27
4. VÝSLEDKY	28
4. 1. Výsledky stanovení celkového panelu	28
4. 2. Výsledky stanovení tvrzeného skla fotovoltaických panelů	33
4. 3. Výsledky stanovení loužících testů	39
4. 3. 1. Loužení v deionizované vodě.....	39
4. 3. 2. Loužení v činidle EDTA	43
4. 4. Výsledky stanovení rtuti.....	47
4. 5. Přepočítání prvků na celkový obsah v panelu	47

5. DISKUZE.....	49
6. ZÁVĚR	54
7. LITERATURA.....	55

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Schematické znázornění jednotlivých vrstev fotovoltaického panelu (upraveno dle: http://www.dupont.com/products-and-services/solar-photovoltaic-materials/what-makes-up-solar-panel.html)	5
Obr. 2. Tenkovrstvý panel typu CIGS (upraveno dle: https://www.nrel.gov/pv/copper-indium-gallium-diselenide-solar-cells.html)	8
Obr. 3. Celkový pohled na fotovoltaický panel v areálu firmy Stena Technoworld v Letech u Dobřichovic před zmenšením a převozem (Foto O. Šebek).....	16
Obr. 4. Detailní pohled na část fotovoltaického panelu typu CIGS před jeho dalším zpracováním.....	18
Obr. 5. Odříznuté části 3 různých typů fotovoltaických panelů před dalším zpracováním	19
Obr. 6. Vzorky různých typů fotovoltaických panelů po termickém rozkladu	19
Obr. 7. Vzorky 3 typů fotovoltaických panelů zpracované na analytickou jemnost.....	19
Obr. 8. Průměrné koncentrace vybraných prvků (n=2) ve vzorcích celkového panelu (mg/kg), stanovené pomocí ICP-MS.....	30
Obr. 9. Průměrné koncentrace vybraných prvků (n=2) ve vzorcích vrstvy skla (mg/kg), stanovené pomocí ICP-MS	35
Obr. 10. Obr. 10. Znázornění vybraných prvků polykrystalického panelu (poly-Si 11) ve výluhu deionizovanou vodou (µg/l)	40
Obr. 11. Znázornění vybraných prvků monokrystalického panelu ve výluhu deionizovanou vodou (µg/l).....	40
Obr. 12. Znázornění vybraných prvků tenkovrstvého panelu CIGS 17 ve výluhu deionizovanou vodou (µg/l).....	41
Obr. 13. Znázornění vybraných prvků polykrystalického panelu ve výluhu činidlem EDTA (µg/l)....	43
Obr. 14. Znázornění vybraných prvků monokrystalického panelu ve výluhu činidlem EDTA (µg/l)..	44
Obr. 15. Znázornění vybraných prvků tenkovrstvého panelu (CIGS) ve výluhu činidlem EDTA (µg/l)	44

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Charakterizace vzorků fotovoltaických panelů.....	17
Tab. 2. Analytické podmínky ICP-MS pro měření prvků.....	25
Tab. 3. Detekční limity pro stanovení koncentrací vzorků celých panelů a vrstvy skla (mg/kg) metodou ICP-MS.....	26
Tab. 4a. Průměrná koncentrace prvků (n=2) v celkovém panelu (mg/kg), stanovená pomocí ICP-MS.....	31
Tab. 4b. Průměrná koncentrace prvků (n=2) v celkovém panelu (mg/kg), měřeno pomocí ICP-MS (pokračování tabulky 4a).....	32
Tab. 5a. Průměrná koncentrace prvků (n=2) ve vzorcích vrstvy skla (mg/kg), stanovené pomocí ICP-MS	36
Tab. 5b. Průměrná koncentrace prvků (n=2) ve vzorcích vrstvy skla (mg/kg), stanovené pomocí ICP-MS (pokračování tabulky 5a).....	37
Tab. 5c. Průměrná koncentrace prvků (n=2) ve vzorcích vrstvy skla (mg/kg), stanovené pomocí ICP-MS (pokračování tabulky 5a).....	38
Tab. 6. Průměrná koncentrace prvků z panelů ve výluhu s deionizovanou vodou (mg/kg).....	42
Tab. 7. Celková vyloužitelnost zájmových prvků (‰) ve fotovoltaických panelech.....	45
Tab. 8. Průměrná koncentrace prvků z panelu ve výluhu s činidlem EDTA (mg/kg)	46
Tab. 9. Stanovení průměrné koncentrace rtuti ve vzorcích fotovoltaických panelů (mg/kg).....	47
Tab. 10. Celkové stanovení obsahu prvku (mg) na hmotnost fotovoltaického panelu.....	48

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AMA – AMA 254 neboli Advanced mercury analyser

DL – Detekční limit

EDTA - Ethylendiamintetraoctová kyselina

EEZ - Elektrickým a elektronickým zařízením

EVA - Ethylen vinyl acetát kopolymer

FV - Fotovoltaický

ICP MS - Inductively Coupled Plasma – Mass spektrometry; Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

LCA - Life Cycle Assessment; posuzování životního cyklu

LGÚ UK – Laboratoře geologických ústavů Univerzity Karlovy

NIST – National Institute of Standards and Technology

OEEZ = WEEE – Odpadní elektrická a elektronická zařízení

PTFE – Polytetrafluoretylen, teflon

RSD – Relativní směrodatná odchylka

TPT – Tedlar; polyvinylidenfluorid – polyetylentereftalát - polyvinylidenfluorid

TCO - Transparentní vodivé oxidy

XRD - Rentgenová difrakční analýza

XRF - Rentgenofluorescenční analýza

ZIO - oxid india dotovaný zinkem

ZTO – oxid india dotovaný zinkem

1. ÚVOD

Fotovoltaická energie je jeden z nejrychleji se rozvíjejících alternativních zdrojů elektrické energie. Už od experimentu A. E. Becquerela (1839), kdy byl objeven fotovoltaický jev, je snaha o vytvoření co nejvýkonnějších fotovoltaických článků s co nejnižší ekonomickou zátěží. Fotovoltaických článků je na trhu celkem velké množství s různými typy polovodičů nebo rozdílným postupem výroby, což má také vliv na jejich výkon. Nejvýznamnějším rozdílem mezi fotovoltaickými panely je účinnost aktivní vrstvy a jejich pořizovací cena. Tyto dva požadavky jsou dány technologickou náročností výroby panelů, z nichž jsou největší náklady právě na co nejvýkonnější aktivní (solární) vrstvu.

Fotovoltaické panely jsou složeny z několika vrstev, které slouží především k ochraně fotovoltaických článků před mechanickým poškozením i chemickými vlivy. Ve fotovoltaických panelech je zakomponováno hned několik prvků, o jejichž nezávadnosti pro životní prostředí by se dalo diskutovat. Zároveň jsou v nich i prvky zajímavé. Nejen proto je vhodná recyklace panelů.

Recyklace a případná likvidace fotovoltaických panelů se řeší v rámci zpětného odběru elektroodpadu, mezi který byly fotovoltaické panely zařazeny. Zpětný odběr je daný zákonem, jsou k němu zmocněny kolektivní systémy. Obecně je daná přednost tomu, aby byl panel vrácen do provozu, potom je na řadě recyklace a rozebrání vrstev. Uzákonění postupu pro nakládání s elektroodpady by mělo zamezit likvidaci cestou, která by nemusela být vhodná pro životní prostředí. Například by se předejít neodbornému spalování nebo uskladnění na skládce, kde by mohlo dojít k úniku škodlivých látek.

Cílem práce bylo chemicky charakterizovat fotovoltaické panely z hlediska obsahu významných kovů (především Zn, Cu, Ag, Sb, Sn, Pb) a pokusit se ukázat případnou rizikovitost fotovoltaických panelů z hlediska životního prostředí. Popřípadě se pokusit určit ekonomickou hodnotu zájmového kovu. K tomuto účelu bylo v laboratořích zpracováno devatenáct vzorků panelů. Vzorky byly zmenšeny na "laboratorní" velikost, dále drceny, či případně tepelně odstraněny organické (plastové) části panelů. Poté v Praktické části následuje vlastní chemická analýza, která spočívá ve stanovení koncentrací prvků jak v průřezu všech vrstev fotovoltaického panelu, tak analýzou odebrané vrstvy solárního skla. V další části práce použity loužící experimenty, při kterých se zjišťovala koncentrace prvků po reakci s deionizovanou vodou a činidlem EDTA ve dvou časových intervalech. Vzorky k těmto experimentům byly vybrány na základě předchozích výsledků celkových analýz panelů.

2. REŠERŠNÍ ČÁST

2. 1. POPIS FOTOVOLTAICKÉHO JEVU

Fotovoltaika je disciplína, která se zabývá procesy spjatými s fotovoltaickým jevem. Základem fotovoltaického jevu je přeměna slunečního záření na elektrickou energii v polovodičích, kterými jsou solární neboli fotovoltaické články. Elektrická energie vzniká transportem volných nábojů ve vnitřním elektrickém poli, v tomto případě v $p - n$ přechodu, kde dochází k pohybu elektronů. Elektrony se pohybují ve vnitřním poli v oblasti náboje mezi dvěma polovodičovými vrstvami. K pohybu elektronů dochází z oblasti s převažujícími elektrony, což jest záporně nabitá polovodičová část n , do zadní části polovodiče p , kde převažuje pohyb děr. Zadní část je kladně nabitá. Odtud náboj putuje do oblasti polovodiče n . Díky $p - n$ přechodu dochází ke vzniku uzavřeného okruhu s elektrickým napětím (Haselhuhn, 2010; Cenek a kol., 2001).

2. 2. OBECNÝ POPIS VRSTEV FOTOVOLTAICKÝCH PANELŮ

Fotovoltaické panely jsou kompozitní materiály skládající se z několika spojených vrstev, jejichž obecný model je vidět na obrázku 1. Chemické složení jednotlivých vrstev se u jednotlivých typů fotovoltaických panelů liší.

Tvrzené sklo

Svrchní vrstvu panelu tvoří tvrzené sodnovápenaté sklo, které je tepelně zpracované v kalící peci při teplotě cca 600 °C a následně zchlazené na vzduchu. Úprava skla a rozložení vnitřního napětí zajišťuje vysokou odolnost vůči vnějším vlivům, a to vůči nárazu, změnám teplot a má větší mechanickou pevnost. Sklo, zakrývající fotovoltaický panel, má sloužit hlavně k ochraně fotovoltaických článků. Navíc je díky nízkému obsahu oxidu železa dobře propustné pro světlo, což zvyšuje účinnost fotovoltaických článků (Jungbluth, 2005).

EVA kopolymer

Jedná se o kopolymer ethylen vinyl acetát známý jako EVA. Další ochrannou vrstvou fotovoltaických článků je laminační fólie, ve které jsou z obou stran zapouzdřené pomocí vakuové laminace, při které vyplní prostor mezi články a odstraní vzduch mezi vrstvami. Tato vrstva má vysokou odolnost vůči vlivu tepla, vlhkosti, stárnutí a mechanickému či chemickému poškození článku, i k elektrické izolaci. Je ekonomicky dostupná, snadno zpracovatelná a zdravotně nezávadná. Jako alternativy EVA kopolymeru se používají například polyvinylbutyral (PVB), termoplastický polyuretan, aj. (např. Ducháček, 2006; Haselhuhn, 2010).

Podklad

Zadní strana fotovoltaického panelu je tvořena podkladem neboli substrátem. Jedná se o strukturu složenou ze tří vrstev (TPT) - dvou vrstev tedlaru (polyvinylidenfluorid) mezi nimiž je polymer (polyetylentereftalát). Materiál, ze kterého je podklad tvořen, se vyznačuje vysokou odolností vůči mechanickému namáhání, chemickým rozpouštědlům a atmosférickým vlivům jako například sluneční degradace, povětrnost, teplotní stálost. Má dobré elektroizolační vlastnosti (např. Ducháček, 2006).

Podklad může být tvořen i sklem, jedná se pak o dvojité skleněný modul (Haselhuhn, 2010).

Aktivní vrstva

Aktivní vrstvou rozumíme část tvořenou fotovoltaickými články, ve kterých dochází ke vzniku elektrické energie, následně odváděnou elektrickými kontakty do systému. Nejčastěji využívaným materiálem pro výrobu fotovoltaických článků je krystalický a amorfni křemík. Dalšími vhodnými polovodiči jsou například GaAs, CdTe, Cu(In, Ga)(S, Se)₂ nebo organické materiály (např. Haselhuhn, 2010).

Kontakty

Kontakty se nacházejí na přední i zadní straně fotovoltaických článků. Na přední straně jsou elektrody u krystalických solárních článků nejčastěji tvořené stříbrem, na zadní straně se ke stříbru často přidává tenká vrstva hliníku (Radziemska a kol., 2009).

Oproti tomu se u tenkovrstvých článků typu CIGS používá místo stříbra v případě předního kontaktu dvojitá vrstva tvořená ZnO a ZnO:Al. Kontakt na zadní straně tvoří molybden nebo vrstva molybdenu a sodíku (Bartlome a kol., 2010; Bae a kol., 2013).

Jako další typ kontaktů může být uvedeno zlato, které se používá například u článků z nanovláken CdSSe (např. Bae a kol., 2013; Caselli a kol., 2014).

V některých případech se jako průhledná elektroda používá sklo pokryté slabou vrstvou SnO₂, oxidu cíničitého, nebo směsí oxidu cínu a india (Cenek, 2001).

Transparentní vodivé oxidy (TCO)

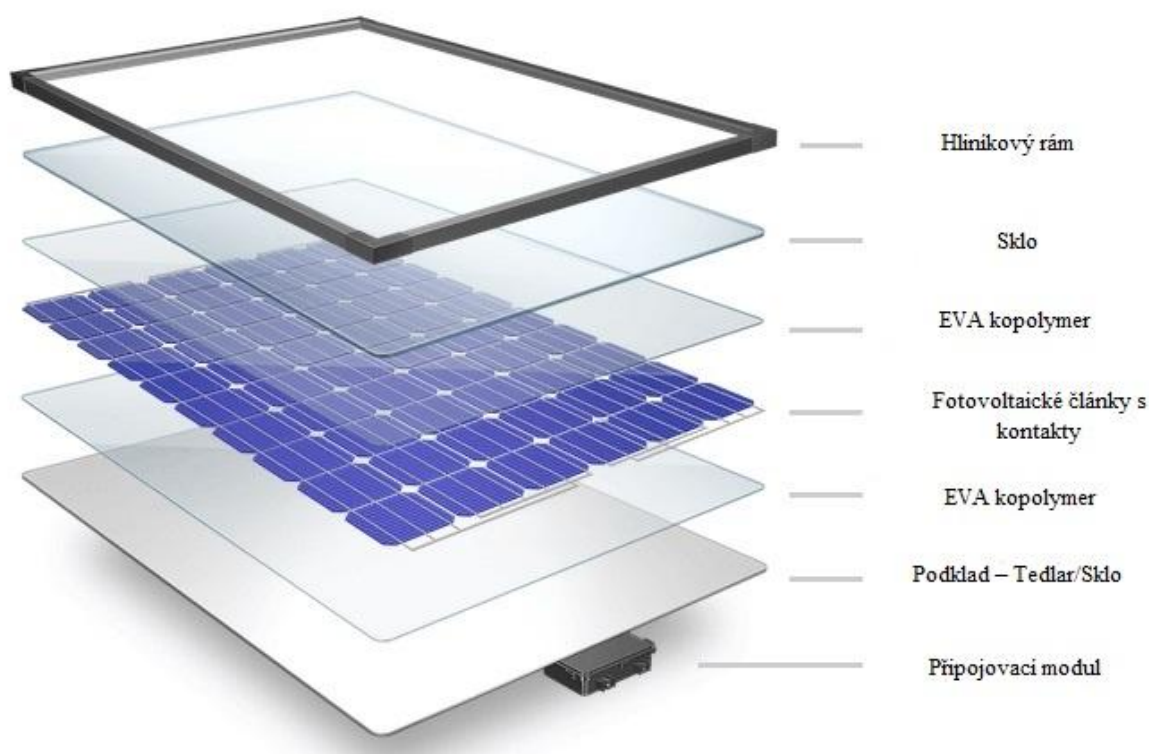
TCO je vrstva tvořená směsí oxidů kovů, které vedou elektrické napětí. Patří mezi ně ITO - cínem dotovaný oxid india, kde jsou cín a oxid india v různém poměrovém zastoupení. Variantou této složky je ZTO, oxid cínu dopovaný zinkem, nebo ZIO, oxid india dotovaný zinkem. Mezi další patří Ta₂O₅ - oxid tantaličný, TiO₂ - oxid titaničitý, SiO - oxid křemnatý, SiO₂ - oxid křemičitý, Si₃N₄ - nitrid křemíku, Al₂O₃ - oxid hlinitý. (Jain a kol., 2010).

Antireflexní vrstva

Tato vrstva má několik složek a jejím úkolem je snížit odraz světla a tím zvýšit výkon článků.

Antireflexní materiály jsou například vrstvy se složkou ZnS - sulfidu zinečnatého a MgF_2 fluoridu hořečnatého (Radziemska a kol., 2009). V některých pracích uvádějí i organické materiály na bázi polyamidů (Cenek a kol., 2001). Kanda a kol. (2016) ve své práci popisuje krystalické křemíkové články pomocí SEM a určuje dvojitou antireflexní vrstvu ze dvou složek, z Al_2O_3/TiO_2 .

Po spojení jednotlivých vrstev se fotovoltaický panel uzavírá hliníkovým rámem pro ochranu hran skla. Variantou je i ponechání panelu bez rámu, pak se modul označuje jako laminát. Sestavený panel se zapojí do přípojovacího modulu a jeho produkce energie může (Haselhuhn, 2010).



Obr. 1. Schematické znázornění jednotlivých vrstev fotovoltaického panelu (upraveno dle: <http://www.dupont.com/products-and-services/solar-photovoltaic-materials/what-makes-up-solar-panel.html>)

2. 3. ČLENĚNÍ FOTOVOLTAICKÝCH PANELŮ

Fotovoltaické (FV) panely se podle použitých aktivních (solárních) článků dělí na dva základní typy. Na krystalické a na tenkovrstvé.

Bází krystalických panelů je krystalický solární článek. Jedná se o destičku ze solárního křemíku, o tloušťce kolem 0,3 mm. Funguje na základě umělého vpravování atomů prvku mezi vrstvami a díky tomu dochází ke změně elektrické vodivosti a vlastností. Jsou zde umístěny dvě vrstvy jedna otočená ke světlu, ta je záporně dotována fosforem a druhá, která je kladně dotovaná borem. Zadní strana článku je tvořena celoplošnou elektrodou, zatímco přední stranu pokrývá jen tenká vodivá mřížka. Povrch článku je upraven antireflexní vrstvou většinou z MgF_2 (Radziemska a kol, 2009; Haselhuhn, 2010).

Základem tenkovrstvých panelů jsou solární články nanášené na podklad v tenké vrstvě pomocí laseru. Přední kontakty jsou tvořené vrstvou oxidů kovů (TCO) a aplikují se laserem rovnou na vrstvu skla. Aktivní články se nanášejí na podklad ze skla, na polymer či kovové fólie. Polymer a fólie jsou levnější a pružnější varianta (Bartlome a kol., 2010). Články jsou vysoké průhlednosti, stejnorodého vzhledu a využívají k přeměně energie i umělé světlo. Tenkovrstvé články dosahují nižší, asi poloviční, účinnosti, než rozšířenější krystalické křemíkové články. Náklady na výrobu tenkovrstvých panelů jsou vyšší, ale technologie jejich výroby se neustále zdokonalují. Podíl FV článků na světové distribuci na trhu je u tenkovrstvých fotovoltaických článků na bázi CdTe, CI(G)S a amorfního křemíku je přibližně 25 % (Haselhuhn, 2010; Quaschnig, 2010).

Monokrystalické fotovoltaické panely

Monokrystalické fotovoltaické panely jsou vysoké kvality, což je způsobeno aktivní vrstvou tvořenou monokrystalickými články vyrobenými ze solárního křemku. Jsou to panely s vysokou účinností, průměrně mezi 14 a 22 %, v laboratoři bylo dosaženo až 30 %. Aktivní vrstve je původně šedého zbarvení, což je dáno homogenitou a stejnosměrností krystalů (Jungbluth, 2005; Haselhuhn, 2010; Brož a Šourek, 2003). Antireflexní vrstva s obsahem oxidu titanu mění zbarvení v tmavě modré až černé (Tammaro a kol., 2015).

Polykrystalické fotovoltaické panely

Na rozdíl od monokrystalických, polykrystalické panely mají solární články tvořené různě orientovanými krystaly solárního křemíku, což způsobuje nižší dosažitelnou účinnost, průměrně 13 až 16 %. Zbarvení článků je modré, to je dáno odlišným postupem výroby (Brož a Šourek, 2003; Haselhuhn, 2010). Variantou polykrystalických článků jsou pásové křemičité články, tvořené jako fólie tažené rovnou z taveniny. Tento postup vyžaduje nižší energetickou náročnost na zpracování. Svým vzhledem připomínají monokrystalické články (Haselhuhn, 2010; Alsema a De Wild-Scholten, 2006).

Panely s amorfními křemíkovými články (a-Si)

Aktivní vrstvu těchto panelů tvoří amorfní křemík se sítově uspořádanou strukturou. Je zde kratší difuzní vzdálenost křemíku, proto je mezi p a n vrstvami nedotovaná vrstva, pin struktura, ve které dochází ke vzniku náboje. Amorfní články jsou v tenkých vrstvách nanášeny na sklo nebo kov. Tímto způsobem je možné vytvářet tabulové sklo s fotovoltaickými schopnostmi. Průměrná účinnost u těchto článků se pohybuje v rozmezí 5 až 7 % (Haselhuhn, 2010; Brož a Šourek, 2003).

Panely s mikromorfními solárními články (A-Si a μ -Si)

Mikromorfní solární články jsou vytvořené z kombinace mikrokrystalického a amorfního křemíku. Na skle je nanášena vrstva amorfního křemíku, na odvrácené straně od skla krystalizuje struktura do tvaru pyramid. Tato struktura dává lepší optické a elektrické vlastnosti. Umožňuje tak využití slunečního spektra ve větším rozsahu. Účinnost panelů s mikromorfními články dosahuje až 11 % (Haselhuhn, 2010).

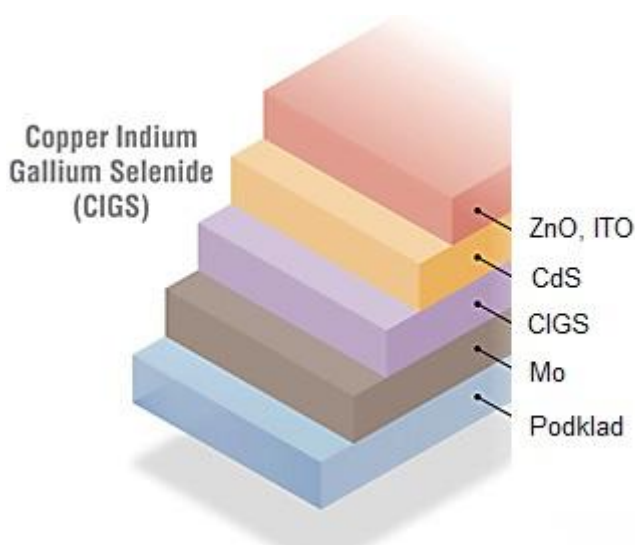
Panely s články na bázi prvků mědi, india a selenu (CIS), $CuInSe_2$

CIS články tvoří aktivní vrstvu v tenkovrstvých fotovoltaických panelech. CIS články jsou tmavošedé až černé barvy. Tvoří je dvě vodivé vrstvy p a n . Polovodičová vrstva p je tvořena mědí, indiem a selenem. Tato vrstva se nanáší na sklo, které je potažené kontakty. Další polovodičovou vrstvou je vrstva tvořená sulfidu kadmia s vodivostí typu n . Účinnost CIS článků je až 11 % a do budoucna se očekává další rozvoj (Haselhuhn, 2010; Dargel a kol., 2009). Jedna z odolných ochranných vrstev fotovoltaických článků je vyrovnávací vrstva obsahující kadmium a arsen, nicméně v práci Savvilotidou a kol. (2017) byla jejich koncentrace naměřena pod detekčním limitem.

Panely s články na bázi prvků mědi, india, galia a selenu CIGS, Cu(InGa) Se₂

Jedná se o variantu tenkovrstvých článků typu CIS, oproti nim však navíc obsahují galium. V práci Ward a kol. (2002) uvádějí, že přední kontakt je složený ze dvou vrstev. První vrstva je 50 nm silná a tvořená ZnO. Druhá vrstva tvořená ZnO dopovaný hliníkem se nachází pod první vrstvou a je tloušťky 200 nm. Kontakt článku je zakončený mřížkou z niklu a stříbra. Antireflexní vrstvu tvoří fluorid hořečnatý (MgF₂). Jako odolná ochrana byla vyvinutá vyrovnávací vrstva obsahující kadmium, vrstva CdS: Zn. Musí být adekvátní tloušťky, neboť nesprávná síla by narušila vodivost proudu nebo propustnost světla. V práci Bae a kol.(2013) popisují vyrovnávací vrstvu CdS: Zn s tloušťkou 70 nm umístěnou na TCO vrstvě. Vrstva má nižší propustnost než vrstva s obsahem zinku (0,47 %). Přítomnost zinku nebyla prokázána ve vyrovnávací vrstvě, ale byla identifikována ve vrstvě TCO (Bae a kol., 2013).

Nejčastěji používaný materiál na tvorbu zadního kontaktu je u CIGS článků molybden o tloušťce 1 μm, který je aplikován pomocí ultrakrátkých laserových pulsů nebo naprašováním. Kontakty se často umísťují na neprůhledný podklad, například ocelové nebo plastové fólie za pomoci laserového gravírování (Bartlome a kol., 2010). V práci Dargel a kol. (2009) je jako podklad použitý lehký a flexibilní substrát ze skleněných vláken, s povrchem upraveným tenkou vrstvou laku, složenou hlavně z barya, železa, niklu a sloučenin síry kvůli nestejně tloušťce. Analýzy ukázaly přítomnost dalších prvků ve vrstvě laku (Mg, Al, Si, S, K, Ca, V, Cr, Mn, Co, Zn, Ba), avšak bez prokázání pohybu těchto prvků do aktivní vrstvy CIGS. Aby nedocházelo k pohybu prvků, přidává se vyrovnávací vrstva. Kontakt je tvořený z molybdenu. Model fotovoltaického článku typu CIGS je na obrázku 2.



Obr. 2. Tenkovrstvý panel typu CIGS (upraveno dle: <https://www.nrel.gov/pv/copper-indium-gallium-diselenide-solar-cells.html>)

Panely s články na bázi sulfidu kademnatého, CdS

Tyto panely využívají jako polovodič tenké vrstvy sulfidu kademnatého (CdS) společně se sulfidem měďným (Cu₂S). Jsou to jedny z prvních aktivních článků. Jejich původní určení bylo pro vesmírný výzkum. Jedná se o články s malou hmotností. Kombinace CdS se zinkem umožňuje větší absorpci (Bae a kol., 2013). Velký potenciál má kombinace s teluridem kademnatým, neboť CdS články vykazují malou stabilitu a jejich účinnost se pohybuje kolem 10 % (Brož a Šourek, 2003; Cenek, 2001).

Panely s články na bázi teluridu kademnatého, CdTe

Panely s CdTe články spojují monokrystaly i vrstvy. Jako součást elektricky vodivé vrstvy jsou v tomto případě kadmium (Cd), telurid kademnatý (CdTe), TCO a vyrovnávající vrstvy chránící TCO. Je zde uvedena i výrazná přítomnost zinku, nacházející se ve vrstvě CdZnS/CdTe. V okolí zadního kontaktu může být přítomen arzen (Kartopu a kol., 2014). Zadní kontakty jsou tvořené zlatem. Pro jejich výrobu se používá vakuová metoda, při níž dochází k vylučování polovodičových vrstev při teplotě asi 700 °Celsia. CdTe články mají lesklou tmavozelenou až černou barvu, jsou v bezrámových modulech s dvojitým sklem a dosahují účinnosti až 11 %. Jeví se jako nejslibnější řešení pro výrobu FV článků (Brož a Šourek, 2003; Haselhuhn, 2010).

Panely s články na bázi arsenidu galia, GaAs

Fotovoltaické články jsou u těchto panelů tvořené arsenidem galia. Hustota arsenidu galia (5,2 g/cm³) je oproti křemíku (2,33 g/cm³) vyšší, proto jsou články tenčí, což má vliv na jejich strukturu. Aktivní vrstva využívá celé vnímané spektrum záření již při 60 μm. Články jsou vysoce odolné vůči kosmickému záření, převažuje proto jejich využití ve vesmíru. Mají poměrně vysokou účinnost přeměny energie a jsou schopné provozu při teplotách přes 100 °C bez změny účinnosti. Panely dosahují účinnosti až 20 %, ale náklady na jejich výrobu jsou příliš vysoké.

Při použití koncentrátorů slunečního záření se zvyšuje provoz článků a sklesá spotřeba GaAs na výkon. Zkoumané nestejnorodé struktury GaAs – GaAlAs ukazují na účinnost, která může přesáhnout 25 %. Kombinací tenké vrstvy GaAs fotovoltaických článků s křemíkovým substrátem by se mohla zvýšit účinnost až na 30 % (Brož a Šourek, 2003; Cenek, 2001).

Další typy fotovoltaických panelů

Jedním z dalších typů FV panelů jsou panely s články z barviva a organické solární články (DSSCs). Jako polovodič zde funguje oxid titaničitý. Články vyrobené z barviva fungují podobně jako rostliny. Absorbují světlo v organickém barvivu a fungují i při nízké intenzitě záření. Nevadí jim ani vyšší teploty, naopak se zvyšuje jejich účinnost. Účinnost článků se po dvou letech ztrácí. Jejich využití je především v malých elektronických přístrojích (Haselhuhn, 2010).

Dalším příkladem jsou články z krystalických nanovláken ze slitiny kadmia, síry a selenu (CdSSe). Článek má zkratku MILAMB (Monolithically Integrated Laterally Arrayed Multiple Band gap). Jejich optická kvalita svědčí o tom, že by mohlo být v budoucnu dosaženo stejné nebo větší absorpce slunečního spektra a menší spotřeba materiálu než u jiných tenkovrstvých materiálů. Vrstvy CdS a CdSe se nanášejí na podklad v jednom kroku. Náboj je přijímán mědí ve vrstvě teluridu zinečnatého (Caselli a kol., 2014).

Jako poslední příklad uvádím koncentrátorové solární články. Jsou tvořeny z více typů polovodičů na sobě, kdy každá jejich vrstva absorbuje jinou vlnovou délku záření zesíleného Fresnelovou čočkou. Vzniklé odpadní teplo, kvůli kterému musí být moduly chlazeny, odvádí měděná destička, umístěná na zadní straně článku. Za vhodných podmínek, tj. na místech s dostatečným množstvím slunečního záření, mohou dosahovat i dvojnásobné účinnosti oproti jiným článkům ve stejné oblasti, proto se budují koncentrátorové elektrárny. Z původního určení pro vesmírný výzkum se jejich využití rozšířilo i na Zemi (Quaschnig, 2010).

2. 4. POUŽITÍ KOVŮ VE FOTOVOLTAICKÝCH PANELECH

Tato kapitola se zabývá popisem vybraných prvků kovů, které byly zvoleny kvůli svému zátěžovému vlivu na životní prostředí. Jsou to současně prvky, kterým byla v praktické práci věnovaná velká pozornost.

Olovo

Olovo by se ve fotovoltaických panelech nemělo vyskytovat. Jeho přítomnost ve stopovém množství může být způsobena použitím olovnaté pájky – pájecí slitiny Sn / Pb (Radziemska a kol., 2009). Další možný obsah olova ve FV člancích může pocházet z polyvinil chloridu (PVC), který se užívá jako teplotní stabilizátor (Savvilotidou a kol., 2017)

Stříbro

Stříbro se pro svou vysokou vodivost používá ve vrstvě s kontakty. Tvoří přední elektrody, na zadní straně je k němu přidána tenká vrstva hliníku v případě krystalických fotovoltaických panelů. (Radziemska a kol., 2009).

Cín

Cín je obsažen v tenkovrstvých fotovoltaických panelech v transparentní vodivé vrstvě (TCO) ve formě oxidu cíničitého SnO_2 . Nejběžněji je zastoupen společně s ITO (cínem dotovaný oxid india) nebo oxidem zinečnatým (ZnO) (Tsai a Tsai, 2014).

Antimon je podle práce Latunussa a kol. (2016) obsažen ve vrstvě solárního skla v koncentraci 0.01–1%/kg skla.

Molybden

Molybden se využívá u tenkovrstvých fotovoltaických panelů ve vrstvě s kontakty. Tvoří zadní elektrodu, kam někdy v kombinaci se sodíkem aplikuje v tloušťce 1 μm ultrakrátkými laserovými pulsy nebo naprašováním (Bartlome a kol., 2010).

Měď

Měď je ve vysokých koncentracích především v tenkovrstvých fotovoltaických panelech, neboť je spolu s dalšími prvky (I, Ga, Se) součástí aktivní vrstvy jako součást vodivé vrstvy v panelech typu CIS a CIGS (Dargel a kol, 2009).

Zinek

Zinek se v tenkovrstvých fotovoltaických panelech vyskytuje ve formě ZnO jako součást vrstvy TCO společně s SnO_2 a ITO (Tsai a Tsai, 2014) na jako přední kontakt. Přední kontakt tvořený ZnO je dopovaný hliníkem (Ward a kol., 2002) a se používá jako náhrada toxičtějšího CdS.

2. 5. ŽIVOTNÍ CYKLUS FOTOVOLTAICKÝCH PANELŮ

2. 5. 1. VÝROBA

Monokrystalické křemíkové články

Monokrystalické články se vyrábí Czochralského procesem. Při tomto procesu se z ingotů, monokrystalických tyčí z metalurgicky čistého křemíku, vyřezávají čtvercové destičky, někdy se zaoblenými rohy. Na svrchní stranu destičky je napařena tenká vrstva fosforu. Vrstva tak má pozitivní vodivost (p). Na spodní stranu destičky se přidávají zadní kontakty a antireflexní vrstva (Jungbluth, 2005; Haselhuhn, 2010; Brož a Šourek, 2003).

Polykrystalické články

U polykrystalických článků není výroba tak složitá. Vyrábí se procesem blokového lití, při kterém nedochází ke zbytečným ztrátám během řezání. To se odráží v nižší ceně a využití v průmyslu. Destičky se vyrábějí z polykrystalických křemíkových bloků. Bloky se rozřezou na tyče, z nichž se odřezávají finální články, na které se napaří vrstva fosforu. Na závěr se přidá zadní vrstva kontaktů a antireflexní vrstva (Brož a Šourek, 2003; Haselhuhn, 2010).

Pásové polykrystalické články jsou možnou budoucí variantou, dnes se podrobují výzkumu. Při jejich výrobě, která spočívá v přímém lití křemíkových destiček, nedochází k takovým ztrátám materiálu a jejich účinnost se pohybuje mezi 15 až 16%. Problémem je ale kvalita článků. Během krystalizace zrn dochází ke vzniku nečistot především kyslíku a uhlíku a částečně kovů. Nečistoty se vytvářejí kvůli nízké kvalitě solárního křemíku nebo znečištěním žáruvzdornými materiály během jejich výroby. Dalším problémem je vznik defektů v jinak homogenním růstu krystalů. V budoucnu se u nich očekává velký vývoj (Hahn a Schönecker, 2004).

Tenkvrstvé články

U tenkvrstevných článků se nanáší materiál solárních článků pomocí laseru v několika milimetrech na sklo, polymer nebo kovové fólie. Přední kontakty se nanášejí na sklo pomocí infračerveného nebo ultrafialového záření laseru ve formě oxidů kovů, které jsou vysoce vodivé a průhledné (Bartlome a kol., 2010).

2. 5. 2. PRŮBĚH ŽIVOTNÍHO CYKLU FOTOVOLTAICKÉHO PANELU

Životnost fotovoltaických panelů se pohybuje mezi 25 - 30 lety, protože s časem se zhoršuje funkčnost zapouzdřovacích materiálů a kontaktů (Wong a kol., 2016). Fotovoltaické panely nemají při výrobě elektrické energie významný škodlivý vliv na životní prostředí. O jejich výrobě a recyklaci se to říci nedá, proto je důležité v obou procesech postupovat s ohledem na ŽP.

Výrobní proces se sleduje od těžby surovin přes výrobu metalurgického a následně solárního křemíku, ze kterého se vytváří ingoty určené pro výrobu aktivních článků. Proces se dále sleduje k sestrojení panelů, spotřebu elektriny potřebné k jejich provozu až k demontáži a konečné recyklaci materiálu z fotovoltaických panelů. Při výrobě FV panelů se spotřebuje kolem 58 % energie na výrobu a 42 % na materiály (Alsema a De Wild-Scholten, 2006; 2007).

Hmotnost fotovoltaických článků je s ohledem na celé panely nepatrná, přesto se podílí z 50 % na ceně panelu a na spotřebě energie na jeho výrobu z 80 %. Na konci životnosti panelu (LCA) není na článcích patrná změna, proto dochází k jejich recyklaci a opětovnému použití, čímž se snižuje spotřeba energie o cca 25 % v úrovni modulu. Problémem je ale zůstává vyjmutí FV článků z laminátové fólie bez poškození (Alsema a De Wild-Scholten, 2007; Bombach a kol., 2005).

Během LCA panelů má velký význam například využívání zařízení na čištění emisí ze spalování paliv a při výrobě a recyklaci materiálů. Příklad emisí z výroby jsou plyny obsahující fluor, neboť CF₄ plyny jsou využívány ve výrobním procesu asi z 10%. Nebo únik kovů v plynné fázi při delaminaci panelů. Při pájení FV článků se mohou uvolňovat nízké koncentrace olova, proto se nyní při výrobě používají bezolovnaté pájky.

Podle odhadů se zdá, že v roce 2035 dosáhne hmotnost odpadových fotovoltaických panelů 3 000 000 tun, z toho bude patřit 45 000 tun mezi tenkovrstvé panely CIGS a 800 000 tun spadá na CdTe panely. Proto je významná recyklace pomocí co nejkvalitnějších postupů a technologií a druhotné využití vzácných a toxických materiálů před jejich likvidací a v nejhorším případě uložení na skládky (Rocchetti a Beolchini, 2015).

Odpadní elektrická a elektronická zařízení

Zpětný odběr elektroodpadu byl zaveden v roce 2003 Směrnicí Evropského parlamentu a Rady 2002/96/EC, později aktualizovaný Směrnicí 2012/19/EU. Zabývá se manipulací s odpadem z elektrických a elektronických zařízení (WEEE) po skončení jejich životnosti. Klade důraz na maximální recyklaci a materiálové využití elektroodpadu, a tím zamezení vlivu na životní prostředí.

Do působnosti směrnice byly nově zařazeny i fotovoltaické panely. Spadají do kategorie 4 - Spotřební elektronika a fotovoltaické panely (kategorie 4b).

Nakládání s elektroodpady je v ČR upraveno zákonem č. 185/2001 Sb. o odpadech. Zákon stanovuje, že na místech zpětného odběru je povinnost bezplatného přijetí elektroodpadu a jeho zpracování. V ceně výrobku je zahrnut recyklační poplatek, odpovídající nákladům výrobců na zpětný odběr, recyklaci a odstranění historických elektrozařízení, tj. zařízení uvedené na trh před 13. srpnem 2005. Financování zpětného odběru, odděleného sběru, zpracování, využití a odstranění elektroodpadu ze solárních panelů je oddělené od ostatních kategorií elektroodpadu.

Vyhláška MŽP č. 352/2005 Sb. uvádí zařízení podléhající zpětnému odběru a související nakládání s elektrozařízeními a elektroodpady. Stanovuje technické, evidenční, finanční a administrativní podmínky. Tím je zajištěna funkčnost systému sběru a nakládání s elektroodpadem a použitými elektrozařízeními. Vyhláška také rozlišuje mezi elektrickým a elektronickým zařízením (EEZ - zařízení pocházející z domácností, a tudíž se na ně vztahuje zpětný odběr) a odpadem z elektrických a elektronických zařízení (OEEZ, z angl. WEEE). OEEZ jsou zařízení pocházející od právnických nebo fyzických osob oprávněných k podnikání. Podléhají oddělenému sběru odpadů a svoz je většinou za finanční náhradu.

Kolektivní systémy

Dle Směrnice 2012/19/EU jsou fotovoltaické panely zařazeny do kategorie velkých zařízení s dlouhým cyklem životnosti a podle její přílohy V jsou stanoveny procentuální sazby a lhůty pro využití a recyklaci elektroodpadu z FV panelů. Zároveň jsou stanoveny kolektivní systémy, které jsou na sběr specializovány. Jedná se o neziskové, specializované společnosti, které zajišťují zpětný odběr a recyklaci elektrospotřebičů. Tito zpracovatelé elektroodpadu jsou smluvně vázáni ke zpětnému odběru, recyklaci, materiálovému využití a likvidaci materiálu, kdy musí znovu využít cca 80 % hmotnosti panelů. Tím se snižují náklady na jejich výrobu, sníží se množství odpadu a dopad na ŽP (PV CYKLUS, 2013). Zákon zaručuje, že díky recyklaci nebude docházet k poškozování životního prostředí škodlivými látkami, ke kterému by mohlo dojít například při uložení elektroodpadu na skládkách a následnému vyluhování do prostředí. Kolektivní zpracovatelé elektroodpadu dostávají od výrobců veškeré informace, které jsou potřebné pro ekologickou likvidaci a recyklaci pro každý produkt uvedený na trh. Mezi kolektivní zpracovatele v ČR patří například firmy ASEKOL, ELEKTROWIN, RETELA, EKOLAMP, aj. Mezi nejznámější patří firma ASEKOL, ať už z hlediska kvality technologie, zpracovaného množství, informovanosti veřejnosti. Firma ASEKOL dále dodává materiál ze zpětného odběru firmě Enviropol, která provozuje linku na zpracování elektroodpadu v Jihlavě.

2. 6. METODY RECYKLACE A CHARAKTERIZACE FOTOVOLTAICKÝCH PANELŮ

Základním krokem pro recyklaci fotovoltaických panelů je oddělení jednotlivých vrstev materiálů, ze kterých je panel tvořen. Rozklady a delaminace panelů jsou popsány především za pomoci tepelných procesů, chemickými procesy s organickými a anorganickými rozpouštědly, leptáním krystalických článků aj., aby se odstranila fólie EVA, a tím došlo k rozpadu na jednotlivé vrstvy, které se mohly po rozkladu analyzovat (např. Granata a kol., 2014).

Radziemska a kol. (2009) uvádí, že nejprve je potřeba rozebrat panel na jednotlivé vrstvy. Odstraní se hliníkový rám, a poté se většinou přejde k teplotnímu procesu, který je ekologicky i ekonomicky nejvýhodnější. Termickým rozkladem dojde k oddělení EVA fólie, čímž se struktura rozpadne. Fotovoltaické články se musí po odebrání chemicky očistit, aby mohly být opět použity. K tomu se používají kyseliny či zásady, například směs kyseliny fluorovodíkové, kyseliny dusičné a vody ($\text{HF} / \text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$). Problémem je zvolit správnou koncentraci leptacího roztoku a teplotních podmínek. Kontakty k vedení elektrické energie jsou ve většině krystalických článků vyrobeny ze stříbra, proto je možné jejich rozpuštění v kyselině dusičné. Kontakty na zadní straně bývají překryté hliníkem. K odstranění vrstvy hliníku se použili roztok hydroxidu draselného (KOH). K odstranění antireflexní vrstvy a *n-p* přechodu se použili kyselé leptání.

V práci Savvilotidou a kol. (2017) popisují experiment na tenkovrstvých panelech, na panelu z amorfního křemíku a na panelu typu CIS. Po demontáži panelů analyzovali i odstraněný Al rám a

připojovací modul pro zjištění jejich složení a případné toxicity. Rozdrcené vzorky o hmotnosti 10 mg se hydrolyzovaly v mikrovlnném systému MARS 6 s rozpouštědlem $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ (1:5) při teplotě 180 °C po dobu 20 minut. Zároveň probíhal TPLC test obou panelů. K následnému stanovení použili hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem. V další části práce uvádí postup použitý k rozpadu vrstev. K tomu vybrali kyselinu mléčnou jako zástupce organických kyselin. Z anorganických kyselin použili HNO_3 , H_2SO_4 , HCl . Kyseliny byly použity ve formě neředěné i zředěné, a to s deionizovanou vodou nebo H_2O_2 v poměrech 1:1. Experiment probíhal v termostatické vodní lázni. Dle očekávání potvrdili vyšší koncentrace india, selenu a galia. Jako další potenciálně nebezpečné prvky stanovili měď, rtuť a zinek v CIS panelech a vysokou koncentraci křemíku a mědi v panelech z amorfního křemíku.

V práci Granata a kol. (2014) analyzovali 3 typy fotovoltaických panelů – polykrystalický, amorfni a tenkovrstvý CdTe. Vzorky byly rozdrceny drtičem se dvěma čepelemi a drtícím kladivem. Vzorky byly postupně síťovány na menší velikosti a teplotně upravovány, aby došlo k odstranění EVA fólie. Vzorky o velikosti zrn 1 mm byly následně analyzovány rentgenovou difrakcí (XDR) a rentgenovou fluorescencí (XFR). Vzorky z CdTe panelů (1–0.08 mm) byly podrobeny digesci kyselinou sírovou a peroxidem vodíku (9:1) v mikrovlnné troubě, zfiltrovány a analyzovány na optickém emisním spektrometru s indukčně vázaným plazmatem kvůli stanovení Cd. V případě polykrystalického panelu XRD odhalila velké množství amorfního skla, následná XRF objevila kromě křemíku řadu prvků zněčišťujících sklo (kovy, Si, EVA). Amorfni panel obsahuje dle výsledků XRD kromě amorfni složky oxidy titanu, zinku a křemíku. XRF ve skle odhalila vyšší koncentrace Fe, Zn a Sn. Tenkovrstvé CdTe panely obsahují podle XRD nízké koncentrace titanu, zinku a hliníku, XRF stanovilo křemík, prvky obsažené ve skle (Mg, Ca), kadmium a tellur.

Nad problémem při teplotním rozkladu během recyklace diskutoval Tammaro a kol. (2015). Problémem při recyklaci je uvolňování plynných emisí během termálního zpracování panelů. Při spalování panelu o teplotě 600 °C se rozkládala vrstva EVA. Nebezpečné kovy jako chrom, olovo, kadmium, arsen se během tohoto procesu dostávaly do plynné fáze. Proto je důležité vhodné čištění emisí při recyklaci. Kromě toho v popelu po spálení vzorků se objevily i významné kovy jako stříbro a měď. Mikroanalýza povrchu (SEM- EDS analýza) fotovoltaických buněk po tepelném zpracování ukazuje pouze zbytky stop olova, stříbra, cínu a hliníku. Proto je pravděpodobné, že se uvolnily společně s fólií EVA jako emise nebo jsou obsaženy v popelu. Na přední straně vzorků se nacházel titan pocházející z antireflexní vrstvy. Stopy prvku olova, cínu a stříbra se nacházely na přední i zadní straně článků, fungovaly zde jako elektrické kontakty, popřípadě pájecí pasty. Hliník se našel na zadní straně pravděpodobně jako povlak, kterým se překrývají elektrody.

3. METODIKA PRÁCE

Tato část popisuje postupy, které byly použity ke zpracování vzorků. Začíná odběrem vzorků, pokračující přes mineralizaci a analýzu vzorků až k výslednému získání dat. Významná část práce byla věnována loužicím testům za účelem posouzení vyluhovatelnosti vybraných zájmových prvků

3. 1. ODBĚR A PŘÍPRAVA VZORKŮ

Vzorky odebrané k výzkumu, které ukazuje obrázek 2, poskytla zpracovatelská linka firmy Stena Technoworld, v jejímž areálu byly vyzvednuty v říjnu 2014 a to ve stavu vhodném k převozu, tj. zmenšeno rozříznutím na čtyři části. Jednalo se o odběr devatenácti vzorků, z nichž bylo pět zpracováno v rámci mé bakalářské práce (Koudelová, 2015).



Obr. 3. Celkový pohled na fotovoltaický panel v areálu firmy Stena Technoworld v Letech u Dobřichovic před zmenšením a převozem (Foto O. Šebek)

Seznam vzorků odebraných FV panelů je uveden v tabulce 1. V tabulce je přehledně uvedeno číslo vzorku, výrobce panelu, model panelu, rozměry panelu, váha panelu, maximální výkon panelu a typ fotovoltaických článků. Vzorky 2, 5, 8, 16, 18 byly zpracovány v již výše zmíněné bakalářské práci, která obsahuje jejich celkové prvkové složení.

Práce na vzorcích, počínající přípravou vzorků až po analytická stanovení, byly uskutečněny v chemických a spektrálních laboratořích, které spadají pod Laboratoře geologických ústavů přírodovědecké fakulty UK.

Tab. 5. Charakterizace vzorků fotovoltaických panelů

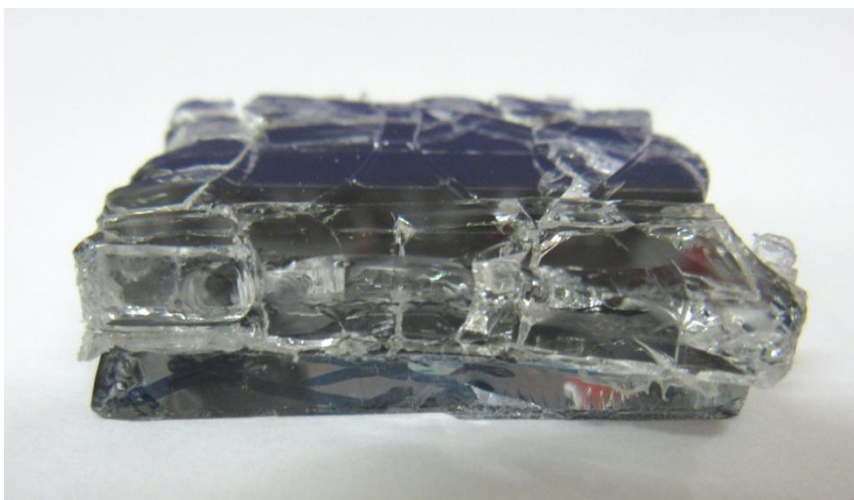
ID	Výrobce	Model	Rozměry panelu (cm)	Váha (kg)	Pmax (W)	Typ FV článků
1	CEEG-SST	SST230-60P	164 x 99	20	230	polykrystalický Si
2	CEEG-SST	SST235-60P	164 x 99	20	235	polykrystalický Si
3	CEEG-SST	SST240-60M	164 x 99	20	240	monokrystalický Si
4	CEEG-SST	SST250-60M	164 x 99	20	250	monokrystalický Si
5	SCHÜCO	MPE 225 PS 04	163,5 x 98,5	20	225	polykrystalický Si
6	XL TELECOM	XL 24195	153 x 100	-	195	polykrystalický Si
7	XL TELECOM	XL 6P54G195	153 x 100	20	195	polykrystalický Si
8	ReneSola	JC190S-24/Db	158 x 81	-	190	monokrystalický Si
9	ReneSola	JCSM-190D	158 x 81	23	190	monokrystalický Si
10	F.I.R.E.	FE-185M	158 x 81	16,5	185	monokrystalický Si
11	F.I.R.E.	FE-230P	164,5 x 98,5	19,5	230	polykrystalický Si
12	Topsola	TSM - 160M	158 x 81	17	185	monokrystalický Si
13	JASOLAR	JAM6	165 x 99	19,5	235	monokrystalický Si
14	CNPV	CNPV-275P	196,5 x 99	24	275	polykrystalický Si
15	CNPV	CNPV-270P	196,5 x 99	-	270	polykrystalický Si
16	Q.CELLS	SL2-95	120 x 80	16,5	95	tenkovrstvý CIGS
17	Q.CELLS	Q. SMART UF L 95	120 x 80	16,5	95	tenkovrstvý CIGS
18	RECSolar	RECSolar Premium 215	168 x 99	-	215	polykrystalický Si
19	ERA SOLARTECH	ESPSA180	158 x 80	-	180	monokrystalický Si

3. 1. 1. PŘÍPRAVA VZORKŮ PRO CELKOVÉ STANOVENÍ PRVKŮ

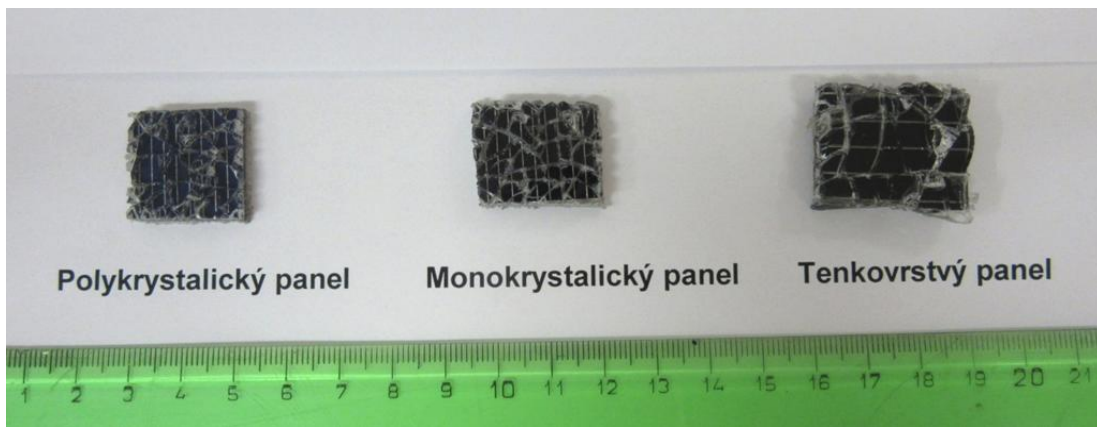
3. 1. 1. 1. Příprava vzorků pro analýzu „celkového panelu“

Vzorky byly zmenšeny na velikost vhodnou pro laboratorní zpracování. Ke zmenšení panelů a úpravě vzorků byla použita kotoučová pila s nastřelovanými diamanty. Získaný rozměr vzorku fotovoltaického panelu, který ukazuje obrázek 4 a 5, byl cca 2,5x2,5 cm. Dalším krokem bylo spalování vzorku, neboť se musela spálit polymerová složka vzorku, tj. ethylen vinyl acetát kopolymer a případně další organická pojiva. Žihání probíhalo v laboratorní peci při teplotě 550 °C, kam byly vzorky postupně vkládány na předem vyžehnaných porcelánových miskách. Vzorek vyjmutý z pece postrádal pojivo, proto bylo možné vidět vrstvu tvrzeného skla oddělenou od fotovoltaických článků s kontaktními vrstvami, jak je vidět na obrázku 6. Vychladlý vzorek se nejprve hrubě zpracoval v hmoždíři a poté byl umístěn do kulového vibračního mlýnku. Vzorek o analytické jemnosti, jak ukazuje obrázek 7, se mohl dále použít k mineralizaci a následujícím prvkovým analýzám na hmotnostním spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Mezi jednotlivými vzorky byl použit písek k vyčištění mlýnku.

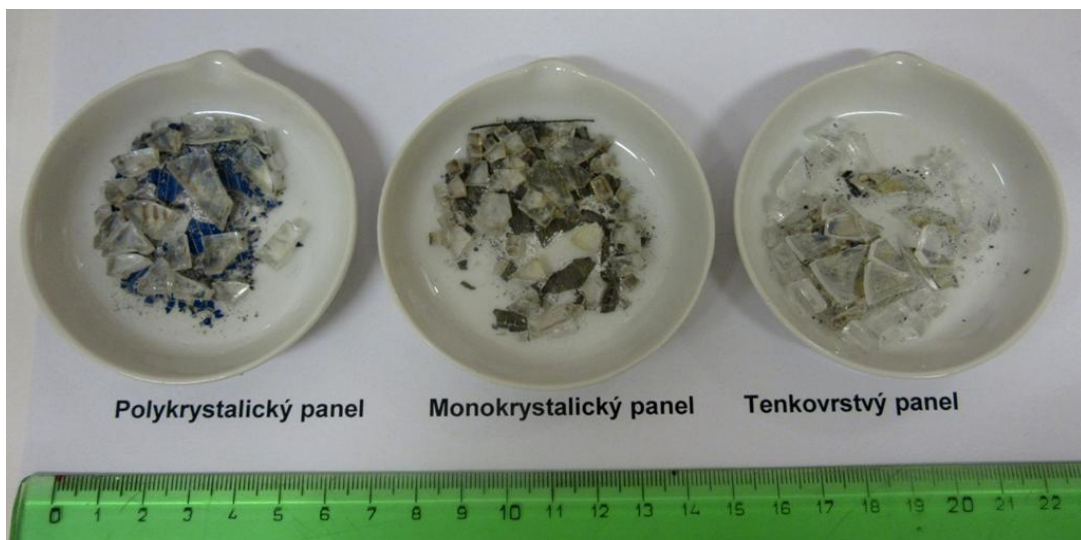
Vzorek zpracovaný na analytickou jemnost byl také použit k celkovému stanovení rtuti.



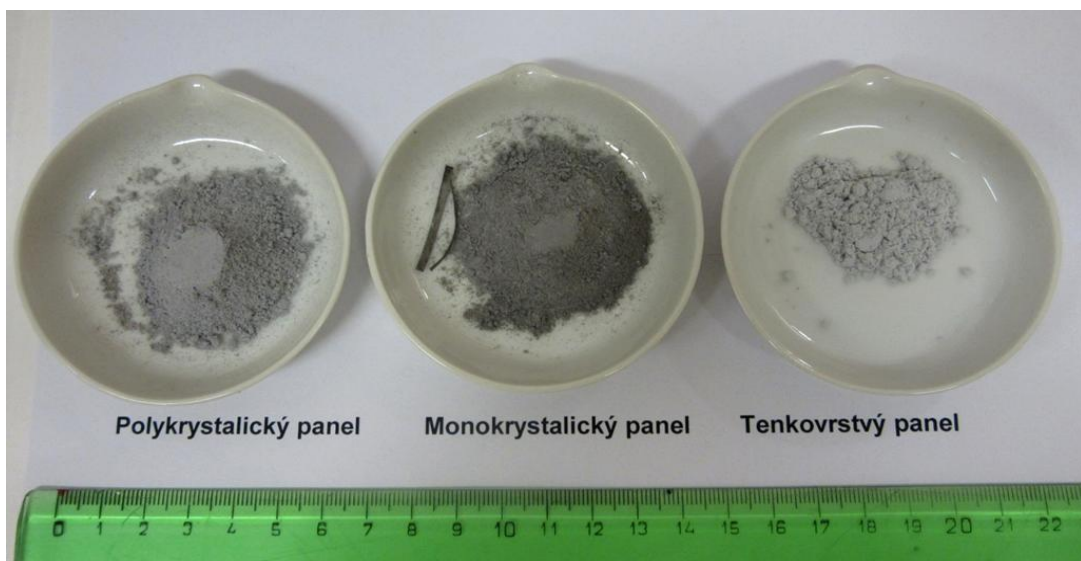
Obr. 4. Detailní pohled na část fotovoltaického panelu typu CIGS před jeho dalším zpracováním



Obr. 5. Odříznuté části 3 různých typů fotovoltaických panelů před dalším zpracováním



Obr. 6. Vzorky různých typů fotovoltaických panelů po termickém rozkladu



Obr. 7. Vzorky 3 typů fotovoltaických panelů zpracované na analytickou jemnost

3. 1. 1. 2. Příprava vzorků z vrstvy solárního skla

Vzorky odebraného solárního skla z fotovoltaického panelu byly pro analýzu připraveny dvěma způsoby:

1. Příprava solárního skla na kulovém mlýnku

Příprava vzorků skla odebraného z panelu byla provedena na části panelu o velikosti cca 8x8 cm s pomocí horkovzdušné pistole. Při teplotě 280 °C byl panel nahřátý a zapouzdřovací vrstva tak byla částečně zbavena své funkčnosti. Střepy z vrstvy solárního skla byly odebrány a zbyla část aktivní vrstvy zapouzdřená na podkladu. Poté byly vzorky skla postupně zpracovány ve hmoždíři, aby se pak mohly vložit do korundového kulového mlýnku společně s 50 ml ethanolu. Vzorky namletého skla se následně vysušily při teplotě 50 °C po dobu 12 h a mohly se pak dále použít k rozkladům a následujícím prvkovým analýzám. Mezi vzorky byl použit písek na vymletí a vyčištění mlýnku.

Tato metoda byla časově a technicky náročná, proto byl postup změněn na následující.

2. Příprava solárního skla na kulovém vibračním mlýnku

Pro přípravu vzorků solárního skla bylo nejprve nutné vzorek zmenšit na kotoučové diamantové pile na cca 2 x 2 cm. Zmenšený vzorek ukazuje obrázek 5. Následně se vzorek spaloval. Na předem vyžehnané porcelánové misce byl umístěn do laboratorní pece a zahříván na 550 °C kvůli oddělení ostatních vrstev. Oddělené vrstvy po termickém rozkladu jsou vidět na obrázku 6. Střepy skla byly vybrány pinzetou do popsaných nádobek a po hrubém zpracování na hmoždíři umístěny do kulového vibračního mlýnku. V něm byly mlety na analytickou jemnost, a poté v nádobkách uschovány pro následnou mineralizaci a prvkovou analýzu.

3. 1. 2. PŘÍPRAVA VZORKŮ PRO LOUŽÍCÍ EXPERIMENTY

Příprava vzorků pro účel výluhů spočívala v odříznutí vzorků o hmotnosti přibližně 4 g a velikosti kolem 2 x 2 cm na kotoučové pile s nastřelovanými diamanty. Suchý vzorek byl zvážen, popsán a uložen do ampule. Poté mohl být použit pro přípravu výluhů a k následnému stanovení na hmotnostním spektrometru s indukčně vázaným plazmatem. Výluhy byly připraveny ve dvou replikách.

3. 2. MINERALIZACE VZORKŮ

Následující část byla zaměřena na chemické rozklady, výluhy a analýzy vzorků. Pro chemický rozklad a následnou prvkovou analýzu byly vybrány tři typy rozkladných chemických procesů, a to rozklad směsí kyselin HF a HNO₃, rozklad sintrací a výluh lučavkou královskou.

1. Rozklad pomocí směsí kyseliny fluorovodíkové (HF) a kyseliny dusičné (HNO₃)

K rozkladu dochází v platinové misce, do které se navážilo 0,2 gramu vzorku a přidalo se 1 ml kyseliny fluorovodíkové (HF) a 10 ml kyseliny dusičné (HNO₃). Platinová miska se umístila na pískovou lázeň, kde docházelo k postupnému odparu směsi až do sucha. Následně se k odparce přidal 1 ml HNO₃ a 20 ml destilované vody, aby došlo k jeho ovlhčení. Digerace směsi na topné desce pokračuje, dokud se nerozpustí celý odparek. Vzniklý roztok se po ochlazení kvantitativně převede do 100 ml odměrné baňky a je doplněn po rysku destilovanou vodou. Získaný roztok se použije pro stanovení obsahu Al, As, Ba, Be, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, Li, K, Mg, Mn, Ni, Na, P, Pb, S, Sb, Sn, Sr, Ti, V, Zn, případně dalších prvků. Modifikováno např. dle Potts (1987).

2. Rozklad sintrací

Do platinového kelímku se naváží 0,2 gramu vzorku a smíchá se s 0,6 gramu uhličitanu sodného (Na₂CO₃). Poté se směs v kelímku nechá sintrovat v laboratorní peci při teplotě 700°- 800° C. Sintrací dojde k prolnutí materiálu a vznikne slinutá pecka, která se rozpustí ve zředěné kyselině chlorovodíkové (HCl). Díky kyselému prostředí dochází ke vzniku sraženiny, která obsahuje křemík (Si). Kelímek se slinutou peckou se dal do kádinky. K tomu bylo přidáno 20 ml HCl a mírně naředěno destilovanou vodou. Směs se odkouřila do sucha při 105 °C. Postup se opakoval ještě dvakrát, tentokrát již s pouze 5 ml HCl. Posledním krokem před filtrací bylo zahřátí s finálními 20 ml HCl, na plotně po dobu 20 minut a následovala filtrace. Sraženina se za tepla filtrovala přes papírový filtr do odměrné baňky. Filtr se propláchl 1% (v/v) HCl, dokud nezmizelo žluté zbarvení okrajů filtru, a poté destilovanou vodou až do neutrální reakce filtrátu. Filtr se sraženinou byl vysušen a spálen při 1000 °C. Samotná sraženina byla poté v kelímku zvážena. Obsahuje SiO₂ a nerozpustný zbytek. Poté se sraženina v kelímku zalila 10 ml HF, aby došlo k jejímu rozpuštění a přechodu na kyselinu křemičitou, která se na pískové lázni odkouří. Nerozpustný zbytek se opět vyžihl při 1000 °C a zvážil. Modifikováno např. dle Johnson a kol. (1981).

3. Výluh lučavkou královskou

Lučavka královská vznikne smíšením kyseliny dusičné (HNO₃) a kyseliny chlorovodíkové (HCl) v poměru 1:3. Ve skleněné kádince se 0,2 gramu vzorku přelije 12,5 ml čerstvě namíchané lučavky královské a nechá se loužit přes noc. Následně se zahřívá při 105 °C po dobu čtyř hodin. Vychladlý vzorek se poté filtruje do odměrné baňky a objemu 50 ml a doplní se destilovanou vodou po rysku. Smíchaný roztok se následně užije pro stanovení obsahu prvků, mezi nimi obsahu Ag, As, Mo. Modifikováno např. dle Van Loon a kol. (1991).

Všechny použité kyseliny a chemikálie použité k rozkladům byly destilované a čistoty p. a. nebo lepší.

Pro kontrolu správnosti postupu měření byly použity certifikované referenční materiály BCR-2G (skleněný ekvivalent práškového materiálu BCR-2, USGS) a SU-1b (Ni-Co-Cu rudní materiál, CCRMP, Kanada).

3. 3. PRŮBĚH LOUŽÍCÍCH EXPERIMENTŮ

Vzorky uložené do ampulí byly dále použity při loužícím testu. Jako ekvivalenty přírodních podmínek byly vybrány destilovaná voda a 0,05 molární EDTA (chelaton 2), který byl připraven v množství 1 litru. Ke známé hmotnosti vzorku, cca 4 g, byl přidán simulant a poměru 1:10. Vzorky s reakčními činidly byly vloženy do třepačky (typ Heidolph Promax 2020), kde byly při rychlosti 70 otáček za sekundu louženy po dobu 24 hodin a 168 hodin.

Po skončení časového experimentu se u výluhů vzorky změřily pH, redox potenciál a konduktivita.

Vzorky po loužícím experimentu bylo nutno přefiltrovat. K tomuto účelu byl použit filtr s injekční stříkačkou s průměrem oka 0,45 μm . Přefiltrovaný roztok v čistých zkumavkách byl připraven k dalšímu použití.

Pro stanovení koncentrací na ICP-MS bylo nutno některé vzorky okyselit a naředit.

Neředěné vzorky vyluhované v deionizované vodě a v činidle EDTA se pouze okyselily. Do zkumavky bylo odměřeno 9,8 ml vzorku a k tomu bylo přidáno 200 μl koncentrované HNO_3 , vzorky ve zkumavce byly zazátkovány a protřepány. Před měřením na ICP-MS byly uloženy v lednici, aby se zamezilo nechtěným reakcím.

Ředěné vzorky byly pouze výluhy simulantu EDTA, které byly 10x ředěné. K 1000 μl bylo přidáno 9 ml 2% HNO_3 , protřepány a uloženy v lednici. U těchto vzorků však i přes snahu o zamezení reakci došlo ke vzniku sraženiny, proto se ředěné vzorky nestanovovaly.

3. 4. POUŽITÉ ANALYTICKÉ METODY

3. 4. 1. HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE S INDUKČNĚ VÁZANÝM PLAZMATEM

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) je víceprvková spektroskopická analytická metoda, která má velmi nízké detekční limity (ng/l - $\mu\text{g/l}$), a proto umožňuje měření i stopových koncentrací prvků ve vzorku. Metoda využívá indukčně vázané plazma, které je zdrojem kladně nabitých částic a hmotnostní spektrometrii, která tyto částice detekuje. Významnou vlastností ICP-MS je schopnost rozlišení dvou vedle sebe ležících hmotností (Jelínek a Juláková, 2008).

Vlastní část hmotnostního spektrometru sestává z iontové optiky, kvadrupólu a detektoru. Kvadrupól tvoří čtyři tyče, na nichž dochází ke změnám napětí v elektromagnetickém poli, a tím je možný pohyb iontu k detektoru dle jeho náboje a hmotnosti. Ionty, které prošly elektromagnetickým polem,

dopadají na detektor. V elektronovém násobiči dochází k zesílení jejich signálu. Výsledným signálem se rozumí zaznamenaný tok elektronů. Mechanismus dovoluje analýzu v celém hmotnostním spektru (Mihaljevič et al., 2004).

Důležitou částí je expanzní komora s plazmovým zdrojem. V expanzní komoře, která je od okolí oddělena děličí tlaku, jenž spojuje zdroj iontů a hmotnostní spektrometr, se vytváří paprsek izolovaných částic. Paprsek částic prochází do spektrometru. Části plazmového zdroje jsou radiofrekvenční generátor, indukční cívka, plazmový hořák, mlžná komora a zmlžovač. Jako nosný plyn je pro MS vybrán argon, neboť má jednoduché spektrum, netvoří stabilní sloučeniny a má vysokou ionizační energii, díky níž dochází k ionizaci prvků. Problém je u vzácných plynů a fluoru, které mají vyšší ionizační potenciál než argon, a proto nejdou touto metodou změřit. V proudu argonu v plazmovém hořáku a v indukční cívkce vzniká indukčně vázané plazma, sloužící jako zdroj kladně nabitých iontů, které má teplotu až 10 000 K a způsobuje ionizaci většiny prvků. Vzorek prochází jako aerosol plazmatem, kde vzniká pára, atomy a ionty.

Analyzované vzorky musí mít nízkou koncentraci kyselin, solí a tuhých látek, aby nedocházelo ke korozi děličce tlaku. Koncentrace těchto látek musí být nižší než 1 g/l. Významné je i omezení množství organických sloučenin v roztoku kvůli ukládání uhlíkatých částic na vnějším děličí tlaku, což vede opět ke změně signálu. Výsledkem měření je hmotnostní spektrum.

ICP MS umožňuje přímé stanovení vzorků bez nutnosti separace matričních prvků, obohacení a nákladného zařízení pro neutronovou aktivační analýzu. U prvků, které mají více izotopů lze nalézt alespoň jeden izotop bez izobarické interference (Mihaljevič et al., 2004).

3. 4. 2. LOUŽÍCÍ METODY

Loužící metody slouží ke zjišťování uvolněných kontaminantů z pevných látek, což je umožněno interakcí s loužící kapalinou. Získaný roztok se podrobuje analýze, při které se zjišťuje, za jakých podmínek se znečišťující látky stávají mobilní a jejich formu i jejich potenciální nebezpečnost pro životní prostředí. Využívají se pro analýzu a určení množství uvolnitelných kovů, škodlivých látek loužitelných z půdy, sedimentu nebo kalu a jejich dostupnost v kořenové zóně rostlin. Jako extrakční činidlo se užívá například destilovaná voda, anorganické roztoky solí a slabě kyselé roztoky.

U těchto jednoduchých loužitelných extrakcí je problém s rychlostí uvolňování prvků do činidla, proto je potřeba provádět je v delších časových intervalech, neboť v delším úseku se množství vyluhovaných prvků pomalu zvyšuje, až dosáhne rovnováhy (Feng a kol., 2005).

V práci byla použita jako extrakční činidla deionizovaná voda a kyselina ethylendiamintetraoctová.

Deionizovaná voda

Jedná se o nejjednodušší extrakční činidlo, které simuluje půdní vodu. Používá se v poměru L/S =10L/S neboli roztok (extrakční činidlo) ku pevné fázi. Poměry hodnot 2-10 nejlépe vystihují přírodní prostředí.

Ethylendiamintetraoctová kyselina (EDTA) – H₄L

Jedná se o čtyřsytou kyselinu tvořenou čtyřmi řadami solí, z nichž jsou nejvýznamnější soli sodné. Analyticky významná je dvojsodná sůl ve formě hydrátu pod názvem Chelaton 2 a Chelaton 3. S kationty tvoří bezbarvé komplexy dobře rozpustné ve vodě s nepatrnou disociací. Komplexy mají složení 1:1. Jedná se o významné odměrné činidlo (Příbil, 1977).

EDTA je organická kyselina, která díky svému komplexačnímu efektu simuluje nízkomolekulární organické kyseliny nacházející se v kořenové zóně rostlin. Využívá se jako jednotné extrakční činidlo pro analýzu půdy, sedimentů a kalů, nejčastěji pro zjištění anorganických kontaminantů. Pro studium mobility stopových prvků kovů, přechodem mezi půdou a rostlinami a studium fyzikálně-chemických procesů se používá EDTA, DTPA a kyselina octová. Normalizací postupů se zabývá Mezinárodní organizace pro standardizaci (ISO). Její využívání v extrakčních zkouškách umožňuje srovnatelnost postupů a interpretaci výsledků.

Pro stanovení extrahovatelných stopových prvků (Cd, Cr, Ni, Pb, Zn) se používá 0,05 molární EDTA, která se připravuje v očištěných nádobách z borokřemičitého skla, polypropylenových nebo PTFE lahvích. 0,05 mol/l EDTA se připravuje jako roztok amonné soli přidáním kyseliny EDTA 146 ($\pm 0,05$) g na 800 (± 20) ml destilované vody a rozpuštěné mícháním v nasyceném roztoku amoniaku 130 (± 5) ml. Amoniak se přidává, dokud se EDTA zcela nerozpustí. Pokud je potřeba, roztok se následně přefiltruje. Hodnota pH by se měla být neutrální, proto se přidává kyselina chlorovodíková nebo amoniak až do hodnoty 7 ($\pm 0,05$). Roztok se ředí destilovanou vodou na 10 ($\pm 0,1$) l, zamíchá a uzátkuje v polyetylenové nádobě (Quevauviller, 1998).

Oproti množství 10 l ve výše uvedeném postupu je v této práci příprava 0,05 mol činidla EDTA upravena na potřebné množství 1 litru.

3. 4. 2. 1. Stanovení pomocí ICP MS

Ke stanovení koncentrací prvků byl použit kvadrupólový hmotnostní spektrometr s indukčně vázanou plazmou (ICP- MS; ThermoScientific Xseries, Bremen; analytik doc. RNDr. Ladislav Strnad, Ph.D.). Podmínky pro měření koncentrací prvků jsou uvedené v tabulce 2.

Tab. 6. Analytické podmínky ICP-MS pro měření prvků.

Přístroj	Thermo scientific X-series II
Výkon plazmatu	1390 W
Odražený výkon	< 2 W
Průtoková rychlost plazmatu	13,6 l min ⁻¹ (Ar)
Průtoková rychlost nosného plynu	0,75 l min ⁻¹
Průtoková rychlost nebulizéru	0,96 l min ⁻¹ (Ar)
Kónusy	Nikl
Režim skenování	peak jumping
Bodů na vrchol	3
Doba odečtu signálu /doba zdržení	10 ms
Doba měření	3x 18 s
Napětí detektoru	3350 V (PC) - 1950 V (AN)
Celková citlivost	5x10 ⁵ cps na 10 ng ml ⁻¹ (¹⁰³ Rh)

Detekční limity pro vzorky skel, celých panelů a výluhů jsou uvedeny v tabulce 3.

Vzorky z vrstvy skel byly naředěny na 10x ředěný zásobní roztok v případě kyselinového rozkladu a 20x ředěný zásobní roztok v případě výluhů z lučavky královské.

Vzorky celkové vrstvy byly v případě kyselinového rozkladu a sintrace naředěny na 40x ředěný zásobní roztok, v případě výluhů lučavkou královskou byly naředěny na 40x ředěný zásobní roztok

Tab. 7. Detekční limity pro stanovení koncentrací vzorků celých panelů a vrstvy skla (mg/kg) metodou ICP-MS

Prvek	Izotop	DL HF		DL SINTR	DL LUČ		DL voda	DL EDTA
		sklo	panel	panel	sklo	panel	panel	panel
Li	7	0,017	0,02	0,08	0,002	0,09	0,000	0,010
Na	23	n.a.	18,51	n.a.	n.a.	40,74	0,028	92,180
Mg	25	0,035	2,93	7,24	0,051	0,47	0,003	0,385
Al	27	0,119	4	1,49	0,034	4,43	n.a.	n.a.
Ca	44	n.a.	16,34	111,8	n.a.	3,1	0,222	5,828
Ti	47	0,149	2,46	1,84	0,071	1,9	n.a.	n.a.
Cr	52	0,014	1,02	2,31	0,047	1,7	0,001	0,238
Mn	55	0,008	0	0,19	0,008	0,87	0,000	0,013
Fe	56	n.a.	34,64	306,4	n.a.	153,5	n.a.	n.a.
Fe	57	9,377	n.a.	n.a.	2,398	n.a.	0,047	1,547
Co	59	0,004	0,05	0,02	0,002	0,02	0,000	0,000
Ni	60	0,063	0,11	0,18	0,023	0,07	0,001	0,010
Cu	63	0,01	n.a.	n.a.	0,01	n.a.	n.a.	n.a.
Cu	65	n.a.	0,11	1,25	n.a.	0,91	0,001	0,028
Zn	66	0,128	0,66	2,26	0,03	1,57	0,002	0,245
Ga	71	0	0,09	0,06	0,001	n.a.	0,000	0,001
As	75	0,184	1,78	8,51	0,258	3,6	0,019	0,109
Se	78	4,768	19,12	18,99	1,228	0,01	0,014	0,070
Rb	85	0,019	n.a.	n.a.	0	n.a.	0,000	0,001
Sr	86	n.a.	0,25	0,55	n.a.	0,25	0,001	0,022
Sr	88	0,002	n.a.	n.a.	0,001	n.a.	n.a.	n.a.
Y	89	0,011	n.a.	n.a.	0,001	n.a.	n.a.	n.a.
Zr	90	0,034	0,07	0,16	0,005	1,01	n.a.	n.a.
Nb	93	0,002	n.a.	n.a.	0,024	n.a.	n.a.	n.a.
Mo	98	0,035	0,59	0,21	0,024	0,21	0,012	0,310
Ag	109	0,016	0,42	0,16	0,041	0,22	0,000	0,003
Cd	111	0,003	0,06	0,06	0,01	0,2	0,001	0,024
In	115	0,002	0	0,01	0,001	0,01	0,000	0,000
Sn	118	0,067	1,61	0,33	0,014	0,29	0,000	0,004
Sb	121	0,017	0,16	0,18	0,01	0,01	0,001	0,005
Ba	137	0,151	0,05	2,01	0,034	0,32	0,000	0,067
Ce	140	0,009	0,01	0,04	0	n.a.	n.a.	n.a.
Pb	208	0,015	0,07	0,24	0,006	0,13	0,001	0,244
Bi	209	0,007	0,49	0,14	0,025	6,13	n.a.	n.a.
U	238	0,002	0,03	0,05	0,002	0,03	n.a.	n.a.

3. 4. 3. ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROFOTOMETRIE

AMA 254 neboli Advanced mercury analyser je jednoduchý jednoúčelový atomový absorpční spektrofotometr pro přímé stanovení rtuti v pevných a kapalných vzorcích, takže pro samotné měření není potřeba chemické úpravy vzorku, jako například mineralizace.

Využití techniky generování par kovové rtuti, s následným zachycením a nabohacením na zlatém amalgamátoru, se dosahuje mimořádně vysoké citlivosti stanovení a nezávislosti výsledku stanovení na matici vzorku.

Stroj se vyčistí 100 µl destilované vody. Vzorek o známé navážce se umístí na vyžíhanou spalovací lodičku a příkazem z počítače je zaveden do spalovací trubice. Vzorek je vysušen řízeným ohřevem spalovací pece, a poté spálen. Produkty rozkladu procházejí přes katalyzátor, kde je dokončena jejich oxidace a zachyceny látky kyselé povahy. Rozkladné produkty jsou dále vedeny přes amalgamátor, kde je selektivně zachycena rtuť. Plynová cesta je po celou dobu vyhřívána na 120 °C, aby se zabránilo kondenzaci vodních par. Po dokončení rozkladu a stabilizace teploty je změřeno zachycené množství rtuti. Rtuť je z amalgamátoru uvolněna krátkodobým ohřevem. Oblak Hg par je unášen postupně přes delší a kratší měřící kyvetu s různou citlivostí, dochází tak ke dvojímu měření. Pak dochází k ukončení vyhřívání amalgamátoru a je spuštěno chladicí čerpadlo. Dochází k rychlému ochlazení a může začít následující měření. Data z řídicího počítače dostaneme ve formě, se kterou můžeme dál pracovat (manuál AMA).

3. 4. 3. 1. Stanovení rtuti

Stanovení koncentrace rtuti bylo provedeno na jednoúčelovém atomovém absorpčním spektrometru AMA 254 (Altec s.r.o., ČR). Měření proběhlo přímo v homogenizovaném pevném vzorku bez nutnosti další úpravy.

K vyčištění bylo použito 100 µl destilované vody, která se zahřátím převedla na páru a prošla strojem, přičemž došlo ke stabilizaci stroje. Následně se pevný vzorek o analytické jemnosti a známé navážce umístil na vyžíhanou spalovací lodičku a byl zaveden do spalovací trubice. Vzorek byl sušen řízeným ohřevem spalovací pece po dobu 30 sekund. Pak došlo k termickému rozkladu po dobu 200 sekund. Po průchodu par rtuti systémem kyvet došlo ke zchlazení amalgamátoru a lodička se změřeným vzorkem se mohla vyjmout a vložila se lodička s naváženým dalším vzorkem.

Pro kontrolu přesnosti a správnosti měření se využil certifikovaný referenční materiál (CRM) NIST 2711.

Zjištěná koncentrace rtuti je uvedena v kapitole výsledky v tabulce 9.

4. VÝSLEDKY

Koncentrace prvků ve fotovoltaických panelech byly stanovené hmotnostním spektrometrem s indukčně vázaným plazmatem. Výjimkou je stanovení rtuti, která byla stanovena na atomovém absorpčním spektrometru.

4.1. VÝSLEDKY STANOVENÍ CELKOVÉHO PANELU

Analýza byla provedena přístrojem ICP-MS a hodnoty stanovených prvků jsou uvedeny v tabulce 6. Popis vybraných prvků následuje níže. Uváděné hodnoty v mg/kg pro celkové analýzy panelů představují průměr ze dvou analyzovaných rozkladů. Podobně též uvedené relativní odchylky (RSD) představují hodnotu pro dva nezávislé rozklady. Vlastní analytická chyba stanovení pomocí ICP-MS se pro většinu prvků pohybovala od 0,1 do 3% (RSD).

Mezi vzorky dosáhly nejvyšší koncentrace prvky vápník, hořčík, hliník, sodík, železo, měď, antimon, stříbro jejich hodnoty dosáhly desetitisíců až tisíců mg/kg. Ve stovkách mg/kg cín, olovo a titan. V desítkách mg/kg vyšly prvky zinek, mangan, bismut, selen, nikl, stroncium, zirkonium a arsen. Nízké koncentrace (desítky až jednotky mg/kg) měly vzorky chrom, kobalt, galium, baryum, bismut. Nejnižších koncentrací (jednotky až desetiny) dosáhly molybden, kadmium, indium, cer a uran.

Sodík je ve vrstvách panelů obsažen v množství mezi 89 635 mg/kg (CIGS 18) a 81 305 mg/kg (mono-Si 9). RSD se pohybovala v rozmezí 0,01-3,55 %.

Hořčík

Jeho obsah byl nejvyšší ve vzorku CIGS 17 s 20 326 mg/kg, dále ve vzorcích poly-Si 15, a to v množství 18 762 mg/kg a v mono-Si 12, kde bylo 18 568 mg/kg. Nejméně obsahoval vzorek mono-Si 19, a to 755 mg/kg a poly-Si 11 s 1 263 mg/kg. RSD se pohybovala mezi 0,31 a 2,64 %.

Hliník

Nejvyšší obsah hliníku byl stanoven ve vzorcích poly-Si 1, a to 12 621 mg/kg a v mono-Si 19 s obsahem 12 465 mg/kg. Nejméně obsahují vzorky poly-Si 6 s množstvím 8 631 mg/kg a mono-Si 10, a to 9 519 mg/kg. Vzorek CIGS obsahoval pouze 3 150 mg/kg. Hodnota RSD se pohybovala mezi 0,08 a 1,67 %.

Titan

Jeho nejvyšší koncentrace byla stanovena u vzorků mono-Si 9 s obsahem 3 830 mg/kg, z polykrystalických panelů u vzorku poly-Si 15 s obsahem 1 667 mg/kg. Nízká koncentrace byla u vzorků poly-Si 11, a to 399 mg/kg, vzorku mono-Si 12 s 335 mg/kg. Velmi nízká byla u vzorku CIGS 17, a to 171 mg/kg. RSD byla stanovena v rozmezí 0,02 až 2,57 %.

Železo

Nejvyšší obsah Fe je ve vzorcích mono-Si 9, a to 16 710 mg/kg a poly-Si 11 s obsahem 29 174 mg/kg. Nízká koncentrace je u vzorků poly-Si 1, kde ho bylo naměřeno 7 478 mg/kg a vzorku mono-Si 12 s množstvím 8 194 mg/kg. Nejnižší koncentrace byla ve vzorku CIGS 6 424 mg/kg. RSD se pohybovalo v rozsahu 0,04 - 2,78 %.

Měď

Její největší množství bylo stanoveno u vzorků poly-Si 7, a to 16 521 mg/kg a mono-Si 10 – 3 237 mg/kg. Nejnižší koncentrace byly stanoveny ve vzorcích mono-Si 12 - 19,3 mg/kg a poly-Si 14, a to 29,6 mg/kg. Vzorek CIGS obsahoval 84,7 mg/kg. Hodnota RSD se pohybovala mezi 69,2 – 1,31 %.

Zinek

Velké množství obsahoval i vzorek mono-Si 11, kde to činilo 101 mg/kg a vzorek poly-Si 6 s 83 mg/kg Zn. Nejnižší množství bylo ve vzorcích poly-Si 1, a to 5,10 mg/kg a mono-Si 19 s 15,5 mg/kg. RSD vycházela v rozmezí 86,7 až 0,20 %.

Arsen

Změřená koncentrace byla nejvyšší ve vzorcích poly-Si 11, a to 44,4 mg/kg a v mono-Si 3, kde byla 43 mg/kg. Ve vzorku CIGS bylo stanoveno 13,1 mg/kg As. Nejnižší koncentrace byla u vzorků mono-Si 13, kde činila 6,04 mg/kg a poly-Si 14, kde bylo 14,7 mg/kg. RSD byla mezi 42,1 a 2,26%.

Selen

Obsah selenu byl nejvyšší u vzorků poly-Si 11 o obsahu 38,8 mg/kg mono-Si 10, kde byl v množství 30,37 mg/kg. U tenkovrstvého panelu CIGS bylo stanoveno 38,5 mg/kg Se. Nejnižší množství bylo ve vzorcích mono-Si 4, kde bylo 18,4 mg/kg a v poly-Si - 19,3 mg/kg. RSD se pohybovala mezi 43,4 a 0,62 %.

Molybden

V tenkovrstvém vzorku CIGS 17 byla stanovena hodnota 774 mg/kg. U ostatních vzorků, které jsou krystalické, byla koncentrace nízká nebo pod detekčním limitem. Největší u vzorku mono-Si 19, a to 10,9 mg/kg. Z polykrystalických u vzorku poly-Si 11, a to 1,46 mg/kg. Hodnota RSD se velmi lišila, od 2,31 % do 431%.

Stříbro

Stříbro je nejvíce zastoupené ve vzorku polykrystalického panelu poly-Si 6 s množstvím 1 347 mg/kg a vzorku mono-Si 3, kde je 1 128 mg/kg. Nízká koncentrace Ag byla ve vzorcích poly-Si 14, a to 228 mg/kg a v mono-Si 9 v množství 610 mg/kg. Ve vzorku mono-Si 13 bylo stříbro pod detekčním limitem. V tenkovrstvém panelu CIGS bylo množství stříbra spíše symbolické – 0,75 mg/kg. RSD měla hodnoty kolem 99 %, ve vzorku CIGS měla 29,3 %.

Cín

Nejvyšší koncentrace cínu byla ve vzorcích mono-Si 10, kde činila 2 053 mg/kg a poly-Si 6 s koncentrací 1 519 mg/kg. Nejnižší koncentrace byla stanovena u vzorků poly-Si 15, a to 11,6 mg/kg a mono-Si 12, kde bylo 14,6 mg/kg Sn. U vzorku CIGS byla koncentrace 30,8 mg/kg. RSD byla v rozmezí 0,07 až 11 %.

Antimon

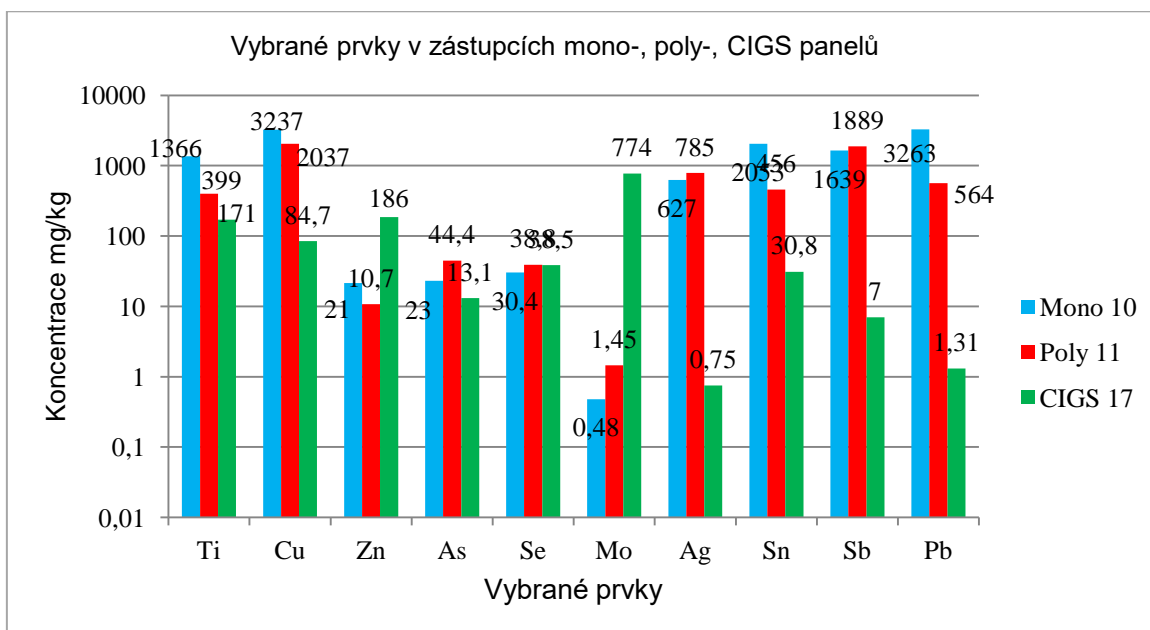
Nejvyšší množství Sb bylo stanoveno ve vzorcích poly-Si 11, a to 1 889 mg/kg a mono-Si 9, kde bylo 1 693 mg/kg Sb. Nejnižší koncentrace byla změřena u vzorků mono-Si 3, a to 1 234 mg/kg a poly-Si 7 s 1 417 mg/kg. U tenkovrstvého vzorku CIGS byla koncentrace 7 mg/kg. Hodnota RSD se pohybovala 7,08 – 0,30 %.

Olovo

Olovo bylo v nejvyšším množství zastoupeno ve vzorků mono-Si 10, kde bylo 3 263 mg/kg a poly-Si 6 s množstvím 932 mg/kg. Množství olova se v krystalických vzorcích většinou pohybovalo ve stovkách mg/kg, výjimkou byly vzorky mono-Si 12 - 5,91 mg/kg a poly-Si 14 - 10,8 mg/kg. V tenkovrstvém panelu CIGS ho bylo 1,31 mg/kg. RSD byla v rozmezí 0,09 - 65,6%.

Kompletní přehled stanovených prvků se nachází v tabulce 4a-4b.

V obrázku 8 je zobrazené grafické znázornění vybraných zájmových prvků z analýzy vzorku celého panelu v mg/kg pro panely vybrané k loužicím testům.



Obr. 8. Průměrné koncentrace vybraných prvků (n=2) ve vzorcích celkového panelu (mg/kg), stanovené pomocí ICP-MS

Tab. 8a. Průměrná koncentrace prvků (n=2) v celkovém panelu (mg/kg), stanovená pomocí ICP-MS

Prvek	Rozklad	Poly-Si 1	RSD %	Mono-Si 3	RSD %	Mono-Si 4	RSD %	Poly-Si 6	RSD %	Poly-Si 7	RSD %	Mono-Si 9	RSD%	Mono-Si 10	RSD %
Li	HF	7,93	2,65	4,32	0,46	7,56	1,85	8,80	2,73	7,83	1,15	8,59	0,81	8,10	2,47
Na	HF	83155	1,30	84205	0,30	83005	1,17	84475	0,85	82085	0,01	81305	1,96	81885	3,55
Mg	Sintr	13076	0,96	13638	1,17	13157	1,22	18490	0,31	18258	0,49	15992	0,62	17230	0,9
Al	Sintr	11993	0,73	11457	1,67	11682	0,35	8631	0,08	9789	0,37	10279	0,30	9519	0,62
Ca	HF	38936	3,03	38456	1,77	38996	2,10	36916	3,14	36286	0,03	39516	3,44	35436	4,68
Ti	Sintr	727	0,27	1200	1,87	789	1,42	797	0,02	807	0,57	3830	0,44	1366	0,34
Cr	HF	8,50	33,4	12,4	20,2	14,2	5,20	14	17	14,5	5,66	15,7	10,08	13,0	6,09
Mn	HF	28,7	0,38	37,3	2,36	49,1	0,06	49	0,83	46,0	0,17	50,8	0,75	54,6	2,73
Fe	Sintr	7478	0,42	13858	1,90	13116	0,20	11506	0,59	11092	0,07	16710	0,25	16206	0,23
Co	HF	4,11	5,35	5,42	3,51	6,37	0,31	7,53	3,72	7,93	13,9	9,51	5,26	7,65	2,09
Ni	HF	18,8	0,43	12,9	2,72	14,2	1,06	17	4,65	13,4	1,64	15,6	6,79	17,8	6,81
Cu	HF	1882	2,88	2297	3,87	2206	3,26	909	1,31	16521	56,6	1337	23,6	3237	2,38
Zn	HF	5,10	86,7	11,8	3,80	7,35	15,9	83	1,59	68,7	3,50	101	0,20	21	0,84
Ga	Sintr	1,67	4,32	1,85	8,91	2,2	1,76	2,01	4,80	1,95	1,85	2,31	5,09	1,99	3,29
As	Luč	10,2	42,1	43,0	11,6	22	17	20,6	2,26	20,1	3,41	25,8	17,8	22,97	11,6
Se	Sintr	19,3	25,2	24,1	43,4	18,4	19	33	0,62	19,6	7,02	27,9	31,6	30,37	8,68
Sr	HF	17,6	2,33	54,5	0,35	17,3	1,85	34	1,63	15,1	4,17	18,7	1,01	18,7	0,70
Zr	Sintr	11,1	0,85	27,3	7,32	18,7	1,07	36,3	3,36	28,9	3,05	128	5,32	46,51	0,73
Mo	Luč	0,88	54,0	0,38	51,3	0,33	26	<DL	-	<DL	-	0,23	436	0,48	57,3
Ag	Luč	1136	99,4	1128	98,8	660	96,4	1347	99,2	1176	99,6	610	99,2	626,95	99,2
Cd	Sintr	0,13	34,4	2,93	19	0,19	15	1,45	15,0	0,19	10,2	0,57	18,4	0,29	70,1
In	Sintr	2,54	2,57	4,46	0,79	5,86	0,67	5,26	0,94	1,82	0,28	1,5	6,75	5,9	0,87
Sn	Sintr	861	0,45	1547	0,45	2033	0,45	1519	0,10	596	0,69	478	0,70	2053	0,07
Sb	HF	1461	5,55	1234	2,11	1474	3,11	1471	0,66	1417	1,93	1693	5,59	1639	3,52
Ba	HF	2,88	11,5	5,52	8,15	6,54	58,6	3,11	13,5	3,16	4,75	3,78	2,91	5,22	7,09
Ce	Sintr	0,87	6,77	3,37	0,01	0,77	3,34	0,49	10,5	0,39	1,04	0,55	4,50	2,23	0,08
Pb	HF	759	1,74	1455	1,49	1948	0,86	911	0,32	656	3,03	932	1,16	3263	2,33
Bi	Sintr	21,6	0,083	21,5	0,50	18,9	1,60	144	2,12	12,7	6,86	63,6	0,14	24,0	0,38
U	Sintr	0,28	13,81	0,44	7,31	0,25	11,07	0,26	10,0	0,3	3,42	0,4	1,78	0,36	1,96

Tab. 4b. Průměrná koncentrace prvků (n=2) v celkovém panelu (mg/kg), měřeno pomocí ICP-MS (pokračování tabulky 4a)

Prvek	Rozklad	Poly-Si11	RSD%	Mono-Si 12	RSD%	Mono-Si 13	RSD %	Poly-Si 14	RSD %	Poly-Si 15	RSD %	CIGS 17	RSD %	Mono-Si 19	RSD %
Li	HF	5,25	0,19	9,61	3,43	9,17	2,73	8,85	2,15	7,41	4,72	3,18	1,89	2,39	0,42
Na	HF	82265	1,13	82945	2,69	83995	2,40	83085	3,62	83165	4,61	89635	0,18	85335	0,14
Mg	Sintr	1263	2,64	18568	0,49	18280	0,72	17834	0,58	18762	1,10	20326	0,54	755	2,17
Al	Sintr	10661	1,24	10353	0,80	8657	0,61	12621	1,02	9143	1,15	3150	0,43	12465	0,83
Ca	HF	43546	1,91	35686	4,96	35496	4,62	35546	5,15	35006	6,37	42826	1,84	45626	1,07
Ti	Sintr	399	2,57	335	0,57	761	2,04	1499	0,22	1667	0,47	171	1,18	822	2,49
Cr	HF	28,1	8,99	45,7	76,4	11,1	7,54	13,2	10,9	12,1	19,1	7,95	15,5	13,9	6,46
Mn	HF	81,4	0,68	35,9	0,64	49,4	2,10	43,4	2,83	54,0	5,93	39,9	2,13	45,1	1,91
Fe	Sintr	29174	1,56	8194	0,98	13658	0,04	13570	0,51	14432	2,78	6424	0,74	12080	1,40
Co	HF	36,0	7,72	79,1	91,0	4,96	3,02	11,8	43,9	9,71	13,0	4,99	4,81	14,5	6,41
Ni	HF	27,2	5,60	55,9	7,03	23,3	2,27	17,7	11,4	25,0	10,7	9,36	15,8	19,8	8,07
Cu	HF	2037	69,2	19,3	12,4	976	1,97	29,6	4,46	35	1,34	84,7	2,96	24,4	2,67
Zn	HF	10,7	19,2	30,8	5,42	63,5	2,68	29,7	12,2	7,14	19,6	186	3,31	15,5	1,68
Ga	Sintr	2,55	1,59	2,11	4,81	1,91	0,80	2,25	6,44	1,77	5,26	32,2	0,67	3,03	2,15
As	Luč	44,4	10,1	14,8	27,7	6,04	248	14,7	50,0	21,9	11,4	13,1	27,4	18,7	15,1
Se	Sintr	38,8	4,82	31,3	14,8	35,4	28,9	26,0	6,35	29,4	4,56	38,5	14,4	28,4	2,93
Sr	HF	77,8	0,68	15,2	2,71	15,3	2,55	18,5	2,33	14,2	3,74	54,3	0,57	33,0	1,18
Zr	Sintr	183	2,86	31,9	4,90	135	6,20	778	3,87	44,3	19,3	40,9	1,96	59,7	3,06
Mo	Luč	1,46	7,56	4,19	8,84	<DL	-	<DL	-	<DL	-	774	2,31	10,9	11,8
Ag	Luč	785	99,4	835	99,4	<DL	-	228	97,9	722	99,0	0,75	29,3	1079	99,3
Cd	Sintr	0,37	21	0,29	18,3	0,53	25,3	2,09	9,41	0,31	5,33	12,1	5,87	0,33	77,0
In	Sintr	1,42	2,79	0,64	2,22	3,56	2,32	0,04	1,239	0,06	13,5	90	0,52	0,16	0,88
Sn	Sintr	456	1,29	14,6	5,23	1218	1,36	12,9	11,0	11,6	0,7	30,8	1,97	15,8	0,62
Sb	HF	1889	1,45	1531	7,08	1496	2,92	1673	3,35	1586	5,55	7	12,8	1494	0,30
Ba	HF	17,4	4,61	3,52	20,2	2,99	26,1	5,35	0,75	2,52	9,13	39,5	1,65	25,9	31,2
Ce	Sintr	0,95	2,16	0,37	0,59	1,17	0,66	1,81	0,69	0,21	7,73	2,24	2,20	3,93	1,475
Pb	HF	564	1,42	5,91	4,74	1956	0,35	10,8	0,09	99	0,44	1,31	65,6	35,6	1,74
Bi	Sintr	20,1	0,52	27,8	0,24	23,5	0,40	24,6	0,47	1,09	24,7	0,1	4,887	19,5	1,53
U	Sintr	0,4	6,59	0,38	22,1	0,34	14,5	0,64	0,36	0,3	5,32	0,47	2,69	0,42	3,77

4. 2. VÝSLEDKY STANOVENÍ TVRZENÉHO SKLA FOTOVOLTAICKÝCH PANELŮ

Uváděné hodnoty v mg/kg pro celkové analýzy skel představují průměr ze dvou analyzovaných rozkladů. Podobně též uvedené relativní odchylky (RSD) představují hodnotu pro dva nezávislé rozklady. Vlastní analytická chyba stanovení pomocí ICP-MS se pro většinu prvků pohybovala od 0,1 do 3 % (RSD).

Mezi vzorky dosáhly nejvyšší koncentrace prvky hořčík, hliník, železo, antimon, jejich hodnoty se blížily až 20 000 mg/kg (Mg). Nejnižších koncentrací dosáhly molybden, arsen a bismut, ve většině případů vycházely pod detekční limity.

Hořčík

Jeho obsah se ve vzorcích tvrzeného skla pohyboval v řádech desetitisíců mg/kg. Nejvyšší obsah byl zjištěn ve vzorcích z panelu poly-Si 18 o koncentraci 19 691 mg/kg, mono-Si 12 se 17 498 mg/kg a tenkovrstvého CIGS 17, kde byl 19 511 mg/kg. Nejnižší koncentrace byla stanovena u vzorku mono-Si 19, kde činila 248 mg/kg. Hodnota RSD se pohybovala mezi 1,38 - 5,23%.

Hliník

Nejvyšší obsah hliníku byl stanoven ve vzorcích mono-Si 19 s množstvím 8 862 mg/kg a poly-Si 1, to bylo 7 252 mg/kg. Nejnižší obsahy Al byly z monokrystalických ve vzorku mono-Si 13, kde bylo 5 320 mg/kg, z polykrystalických ve vzorku poly-Si 2 s 4 770 mg/kg. Nejméně hliníku bylo v tenkovrstvých panelech CIGS, ve vzorku 16 to bylo 2 900mg/kg. Hodnoty RSD se pohybovaly v rozpětí 0,81 – 5,51 %.

Titan

Jeho nejvyšší koncentrace titanu byla stanovena u vzorku poly-Si 18, kde činila 209 mg/kg, z monokrystalických u vzorku mono-Si 19 se 79,6 mg/kg. Dále měl vysokou koncentraci Ti CIGS vzorek 17, který obsahoval 126 mg/kg. RSD se většinou pohybovala mezi 0,55 až 7,99 %.

Železo

Obsah Fe ve vzorcích tvrzeného skla se pohybuje v jednotlivých vzorcích skla 800 – 100 mg/kg. Nejvyšší hodnoty dosáhl polykrystalický panel poly-Si 18, kde dosahovala 1 032 mg/kg. Z monokrystalických panelů měl nejvyšší množství vzorek mono-Si 19 s 1 017 mg/kg. Nejnižší koncentrace byla stanovena u vzorků poly-Si 15, a to 771 mg/kg, z monokrystalických u mono-Si 12, a to 820 mg/kg. RSD se u většiny vzorků pohybovaly mezi 0,27– 3,71 %.

Měď

Největší množství mědi bylo stanoveno u vzorku mono-Si 13, a to 3,62mg/kg. Dále z polykrystalických vzorků u poly-Si 5, kde byla koncentrace 2,47 mg/kg (hodnota RSD 43,5%). Nejmenší hodnoty Cu měly vzorky mono-Si 4, kde bylo stanoveno 0,40 mg/kg a poly-Si 1 s koncentrací 0,83 mg/kg. U vzorku CIGS 16 byla koncentrace Cu 0,7 mg/kg. RSD dosáhla až 101 %.

Zinek

Zinek má nejvyšší stanovení ve vzorcích poly-Si 11, kde činí 11,6 mg/kg a mono-Si 10 s obsahem 7,34 mg/kg Cu. Nejnižší koncentrace byla u vzorku mono-Si 19, kde čítala 1,28 mg/kg z polykrystalických u vzorku poly-Si 18 s 2,03 mg/kg. U CIGS vzorku 16 byla koncentrace 2,64 mg/kg. Hodnota RSD se pohybovala v rozmezí 2,57 – 46,4 %

Arsen

Nejvyšší hodnotu měl arsen ve vzorku mono-Si 19, kde byla 1,16 mg/kg. U tenkovrstvého vzorku CIGS 16 byla koncentrace arsenu 3,62 mg/kg. Hodnoty arsenu u ostatních vzorků vycházely pod detekční limity. Hodnota RSD byla mezi 4,54 – 136 %.

Obsah selenu se pohyboval u všech vzorků v podobných koncentracích, a to mezi 12,2 mg/kg a 15,4 mg/kg. Hodnota RSD byla mezi 39,1 a 3,01%.

Hodnoty molybdenu byly stanoveny pod detekční limity.

Stříbro

Nejvyšší obsah stříbra byl změřen u vzorku poly-Si 7, kde činil 2,18 mg/kg. Nejnižší obsah byl u mono-Si 8, kde byl 0,04 mg/kg. U ostatních vzorků se jeho obsah pohyboval v rámci desetín mg/kg. U vzorku poly-Si 18 a vzorku CIGS 16 byl obsah pod detekčním limitem. Hodnota RSD se pohybovala v rozsahu 87,8– 2,14 %.

Cín

Nejvyšší koncentrace cínu obsahují vzorky CIGS 16 s 20,2 mg/kg a CIGS 17 s 18,9 mg/kg. Následují vzorky mono-Si 10 s 9,42 mg/kg a poly-Si 11 s obsahem 4,28 mg/kg. Nejnižší hodnoty byly naměřené u vzorků poly-Si 18, a to 1,04 mg/kg. Hodnota RSD se pohybovala od 58,9 - 1,41 %.

Antimon

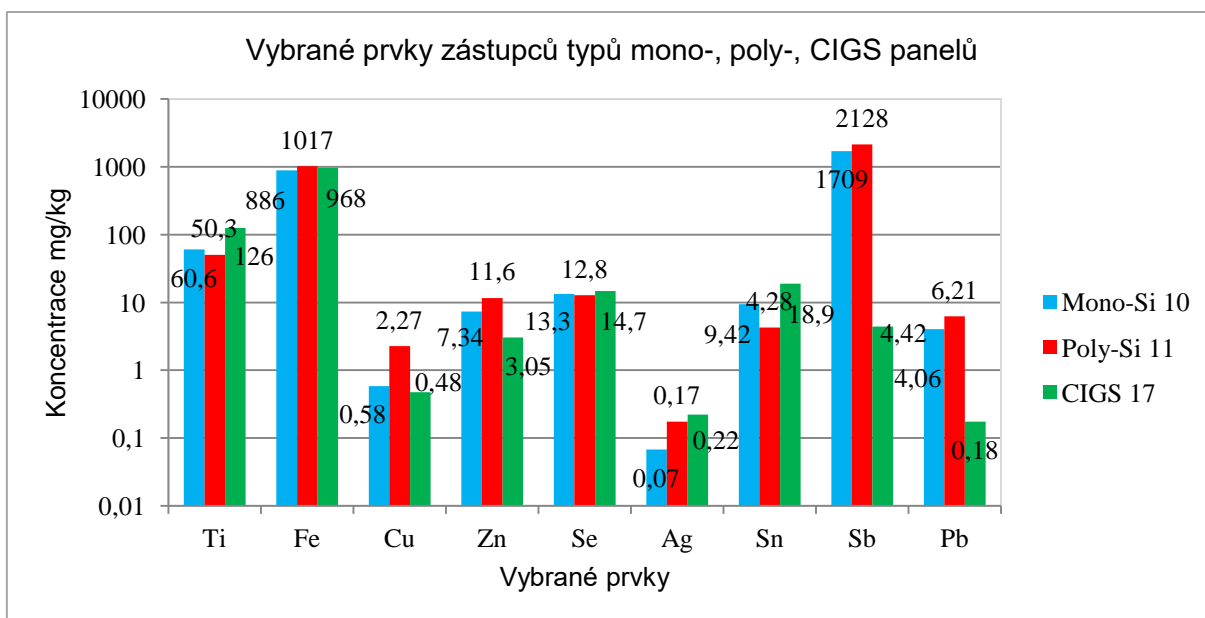
Nejvyšší koncentrace antimonu byla ve vzorku poly-Si. 11, a to 2128 mg/kg. Z monokrystalických vzorků měl nejvyšší množství mono-Si 9 s 1827 mg/kg. Nízká koncentrace byla u vzorků mono-Si 3, která byla 1 406 mg/kg a poly-Si 18 s 301 mg/kg. Vzorky tenkovrstvých panelů se pohybovaly pouze v jednotkách mg/kg, vzorek CIGS 16 měl 3,40 mg/kg a CIGS 17 měl 4,42 mg/kg. RSD měla hodnoty 0,65 – 5,16 %.

Olovo

Nejvyšší koncentrace olova byly naměřeny u vzorků mono-Si 3, a to 16,1 mg/kg a poly-Si 11 s obsahem 6,21 mg/kg. Nejnižší koncentrace byla u vzorku CIGS 16, kde byla pod detekčním limitem. Hodnota olova se v ostatních případech pohybovala mezi 1-2 mg/kg. Hodnota RSD se pohybovala mezi 48,6 - 0,28 %.

Kompletní přehled stanovených prvků v tvrzeném skle je uvedený v tabulce 5a- 5c.

Obrázek 9 ukazuje vybrané zájmové prvky z analýzy solárního skla z povrchu panelů v mg/kg pro panely vybrané k loužicím testům.



Obr. 9. Průměrné koncentrace vybraných prvků (n=2) ve vzorcích vrstvy skla (mg/kg), stanovené pomocí ICP-MS

Tab. 5a. Průměrná koncentrace prvků (n=2) ve vzorcích vrstvy skla (mg/kg), stanovené pomocí ICP-MS

Prvek	Rozklad	Poly-Si 1	RSD %	Poly-Si 2	RSD %	Mono-Si 3	RSD %	Mono-Si 4	RSD %	Poly-Si 5	RSD %	Poly-Si 6	RSD %	Poly-Si 7	RSD %
Li	HF	7,34	2,47	7,23	0,43	3,06	1,35	6,24	2,84	8,05	6,88	7,38	1,61	7,38	0,98
Mg	HF	12908	3,26	18289	5,62	12784	2,11	12309	2,01	17368	4,77	18329	2,82	18420	4,96
Al	HF	7525	2,01	4770	2,70	6764	3,14	8424	3,53	4944	0,81	5144	3,89	4214	1,66
Ti	HF	34,04	7,82	28,9	6,61	73,5	4,68	27,03	0,18	26,8	0,84	28,8	0,95	31	4,52
Cr	HF	2,17	5,64	2,49	35,0	2,29	12,0	2,23	13,4	1,82	2,68	2,09	12,2	2,41	7,22
Mn	HF	6,84	0,46	13,1	5,41	2,17	12,0	6,13	2,28	12,05	0,02	11,9	4,25	12,3	3,32
Fe	HF	1031	3,51	912	3,71	947	2,10	907	3,45	816	0,44	862	1,13	891,6	0,45
Co	HF	0,52	1,21	0,42	10,6	0,41	5,44	0,44	1,69	0,37	0,34	0,37	6,06	0,42	0,59
Ni	HF	7,58	0,94	9,03	15,6	5,32	7,66	6,49	0,10	7,24	1,07	6,36	5,11	6,93	1,57
Cu	HF	0,83	86,4	1,95	23,2	1,5	27,4	0,40	57,3	2,47	43,5	0,92	48,7	1,17	52,2
Zn	HF	5,23	38,1	9,29	46,4	6,15	16,0	2,27	15,2	5,36	16,0	3,44	9,63	5,9	46,3
Ga	HF	0,84	2,23	0,57	5,26	0,76	3,13	1,06	5,30	0,63	0	0,82	4,73	0,77	3,09
As	Luč	<DL	-	<DL	-	4,76	4,54	<DL	-	<DL	-	<DL	-	<DL	-
Se	HF	12,8	21,4	12,36	25,1	11,6	34,0	11,5	35,2	11,3	39,1	12,6	34,7	12,4	36,2
Rb	HF	1,53	0,16	1,23	4,46	0,55	18,7	0,78	2,09	0,55	4,78	0,62	15,7	0,57	1,53
Sr	HF	20,14	0,81	16,14	4,05	60,1	2,56	17,9	2,33	15,2	2,00	15,6	1,89	16,78	1,33
Y	HF	0,61	0,81	0,80	2,66	1,76	2,49	0,55	4,10	0,7	1,24	0,73	1,88	0,79	2,05
Zr	HF	14,5	16,8	50,2	0,35	34,7	1,70	25,4	70,0	21,1	0,34	31,9	1,37	34,7	2,59
Nb	HF	2,37	86,6	1,02	77,1	0,74	47,6	0,44	66,7	0,39	58,1	0,44	34,8	0,37	47,3
Mo	Luč	<DL	-	<DL	-	<DL	-	<DL	-	<DL	-	<DL	-	<DL	-
Ag	Luč	0,46	29,17	1,02	3,87	0,10	53,5	0,27	3,74	0,09	7,51	0,28	12,1	2,18	2,14
Cd	HF	0,18	6,94	0,35	2,16	3,06	5,71	0,19	20,8	0,33	9,02	0,23	5,9	0,24	3,09
In	HF	0,01	40	0,01	37,5	0,04	6,45	0,01	25,0	0,01	25	0,0	25	0,00	50
Sn	HF	2,03	36,37	3,23	28,20	2,49	10,3	1,5	35,0	1,67	7,43	1,33	19,1	1,10	19,4
Sb	HF	1776	1,87	1675	1,49	1406	2,17	1610	1,01	1751	0,30	1577,0	1,41	1699	0,60
Ba	HF	3,51	3,03	5,58	17,9	4,96	8,56	2,9	2,83	4,75	15,33	3,26	13,0	3,29	4,41
Ce	HF	0,825	0,30	0,25	19	3,90	2,25	0,7	0,51	0,21	7,23	0,2	26,25	0,19	11,8
Pb	HF	2,36	2,06	1,84	9,19	16,1	0,98	2,6	23,8	2,13	28,2	1,15	2,61	1,77	4,30
Bi	HF	<DL	-	<DL	-	2,00	2,62	<DL	-	<DL	-	<DL	-	<DL	-
U	HF	0,15	0,84	0,18	5,48	0,25	1,52	0,13	11,5	0,17	2,26	0,14	0	0,15	5,79

Tab. 5b. Průměrná koncentrace prvků (n=2) ve vzorcích vrstvy skla (mg/kg), stanovené pomocí ICP-MS (pokračování tabulky 5a)

Prvek	Rozklad	Mono-Si 8	RSD %	Mono-Si 9	RSD %	Mono-Si 10	RSD %	Poly-Si 11	RSD %	Mono-Si 12	RSD %	Mono-Si 13	RSD %	Poly-Si 14	RSD %
Li	HF	4,27	0,15	7,83	1,50	7,25	4,76	4,55	1,21	7,83	3,23	8,08	3,37	8,05	2,17
Mg	HF	10286	1,87	14139	2,35	16626	1,38	876	11,3	17498	0,09	16570	5,23	17428	2,19
Al	HF	7261	1,89	7737	5,51	8202	1,51	6156	3,94	5920	1,67	5320	5,15	7294	3,9
Ti	HF	32,5	6,03	26,7	6,45	60,6	0,64	50,33	0,55	31,59	3,44	79	62,6	52,9	7,99
Cr	HF	1,86	9,07	2,49	11,9	2,36	19,8	1,49	17,5	1,87	12,3	1,89	2,31	1,8	5,15
Mn	HF	4,03	9,14	4,05	4,16	8,49	20,8	5,45	0,94	11,8	0,22	11,3	4,73	3,9	4,66
Fe	HF	851	0,90	880	0,28	886	1,27	1017	1,46	820	2,88	827	1,15	813	0,45
Co	HF	0,43	7,80	0,43	2,62	0,44	0	0,50	3,28	0,39	0,96	0,39	0,00	0,4	4,30
Ni	HF	5,73	5,92	6,00	7,09	4,97	5,00	5,82	5,95	7,63	1,46	7,22	0,66	4,7	2,03
Cu	HF	0,59	131	0,69	26	0,58	77,9	2,27	53,5	0,62	38,5	3,62	37,9	<DL	-
Zn	HF	6,42	10,4	3,50	26,1	7,34	33,9	11,6	21,6	3,33	14,3	3,59	2,57	3,84	23,1
Ga	HF	1,66	2,41	1,16	3,87	1,06	1,29	1,03	4,63	0,82	0,92	0,76	6,75	1,01	5,32
As	Luč	<DL	-	<DL	-	<DL	-	<DL	-	<DL	-	<DL	-	<DL	-
Se	HF	12,2	36,3	13,8	22,4	13,3	27,2	12,8	20,6	12,9	26,7	14,0	25,0	13,7	21,1
Rb	HF	0,90	1,66	1,19	21,3	0,98	12,3	1,70	3,83	1,07	5,51	1,11	4,7	0,57	2,83
Sr	HF	45,9	1,61	19,0	0,85	19,6	1,02	82,4	1,94	16,0	1,48	15,7	3,7	19,2	2,52
Y	HF	1,02	0,98	0,89	2,10	1,19	0,84	0,75	2,32	0,6	7,8	0,9	23,8	1,19	1,05
Zr	HF	77,8	1,29	47,9	1,33	28,5	1,89	188	1,57	16,3	0,50	25,7	5,5	20,6	3,94
Nb	HF	0,40	36,8	0,45	66,0	0,40	28,0	0,30	27,2	0,24	49,23	1,0	66,7	0,35	19,9
Mo	Luč	<DL	-	<DL	-	<DL	-	<DL	-	<DL	-	<DL	-	<DL	-
Ag	Luč	0,04	35,7	DL>	22,7	0,07	12,1	0,17	12,5	0,05	17,6	1,00	12,2	0,08	7,21
Cd	HF	0,22	3,45	0,43	5,54	0,34	6,96	0,48	4,99	0,23	1,08	0,33	15,5	0,66	2,82
In	HF	0,01	16,7	0,01	57,1	0,03	35	0,03	11,5	0,00	0	0,00	0	0,00	50
Sn	HF	2,57	5,35	2,41	58,9	9,42	27,9	4,28	42,3	1,45	8,7	1,12	27,3	1,09	22,2
Sb	HF	1664	0,65	1827	1,13	1709	2,11	2128	1,32	1737	0,82	1634	0,65	1783	3,11
Ba	HF	5,71	24,5	3,33	3,34	8,34	11,0	19,2	7,15	3,62	2,14	3,19	4,62	8,14	32,5
Ce	HF	2,44	17,6	1,02	35,6	2,20	1,99	0,95	3,29	0,19	3,95	0,99	84,9	2,47	21,9
Pb	HF	2,47	34,3	4,05	0,28	4,06	30,9	6,21	8,78	1,12	11,1	0,91	19,2	2,17	2,02
Bi	HF	<DL	-	<DL	-	<DL	-	<DL	-	<DL	-	<DL	-	<DL	-
U	HF	0,15	9,24	0,17	4,41	0,19	2,60	0,21	0,58	0,17	2,90	0,17	1,45	0,19	3,23

Tab. 5c. Průměrná koncentrace prvků (n=2) ve vzorcích vrstvy skla (mg/kg), stanovené pomocí ICP-MS (pokračování tabulky5a)

Prvek	Rozklad	Poly-Si 15	RSD %	CIGS 16	RSD %	CIGS 17	RSD %	Poly-Si 18	RSD %	Mono-Si 19	RSD %
Li	HF	6,68	1,59	2,25	14,5	2,635	0,95	1,18	0,53	2,20	0,51
Mg	HF	17764	1,77	16970	12,9	19511	2,24	19691	2,22	248	1,56
Al	HF	5401	1,02	2900	2,72	3174	1,26	5014	1,40	8862	0,78
Ti	HF	24,75	1,43	106	1,05	126	0,72	209	1,06	79,6	0,96
Cr	HF	1,45	6,04	1,41	0,80	1,54	4,14	2,41	3,06	1,92	5,22
Mn	HF	11,62	3,83	2,97	1,47	7,27	0,58	7,32	0,65	8,96	1,93
Fe	HF	771	0,99	951,3	2,31	968	1,29	1032	0,27	1017	2,98
Co	HF	0,35	2,87	0,50	3,51	0,44	0,0	0,59	1,27	0,49	2,31
Ni	HF	6,10	0,08	5,71	0,20	5,57	0,34	5,71	7,11	7,42	2,16
Cu	HF	<DL	-	0,70	91,5	0,48	101	0,82	46,6	0,98	44,8
Zn	HF	2,5	22,7	2,64	15,7	3,05	16,0	2,03	8,79	1,28	15,1
Ga	HF	0,52	3,40	0,36	5,52	0,40	3,47	0,9	1,67	1,94	0,78
As	Luč	<DL	-	3,62	119	<DL	-	<DL	-	1,16	138
Se	HF	13,4	15,22	15,0	11,4	14,7	9,70	15,4	7,54	13,5	3,01
Rb	HF	0,62	1,01	0,31	15,0	0,365	12,3	0,49	12,0	0,55	3,85
Sr	HF	14,9	0,64	25,9	0,05	29,82	0,46	37,2	0,40	33,7	0,30
Y	HF	0,67	4,70	0,94	0,94	1,04	0,12	2,94	1,87	2,32	0,22
Zr	HF	19,2	3,04	22,9	3,68	24,92	3,20	137	0,33	63,7	0,61
Nb	HF	0,20	34,8	0,60	3,15	0,585	7,48	1,42	4,48	0,4	9,88
Mo	Luč	<DL	-	<DL	-	<DL	-	<DL	-	<DL	-
Ag	Luč	0,05	31,1	<DL	-	0,22	87,8	<DL	-	0,14	40,2
Cd	HF	0,27	2,35	0,06	27,7	0,08	4,76	0,28	3,60	0,32	2,38
In	HF	0,00	0	0,10	2,53	0,08	3,08	0,01	25	0,01	25
Sn	HF	1,33	1,41	20,2	2,80	18,9	1,53	1,04	14,1	1,15	19,65
Sb	HF	1634	4,15	3,40	32,3	4,42	5,62	301	0,66	1577	0,21
Ba	HF	2,91	4,46	9,70	9,63	11,03	1,97	8,36	3,57	8,83	1,67
Ce	HF	0,14	9,57	1,69	28,8	1,35	2,79	4,53	0,50	4,27	0,41
Pb	HF	0,77	12,0	<DL	-	0,18	48,6	1,20	5,82	1,86	6,67
Bi	HF	<DL	-	<DL	-	<DL	-	<DL	-	<DL	-
U	HF	0,15	9,24	0,21	0,59	0,24	1,03	0,57	0,87	0,23	0

4. 3. VÝSLEDKY STANOVENÍ LOUŽÍCÍCH TESTŮ

Panely pro účely loužících experimentů byly vybrány na základě zvýšených koncentrací zájmových prvků, které byly stanoveny ve vzorcích z celých panelů. Polykrystalický panel č. 11 byl vybrán kvůli vyšším koncentracím mědi, arsenu, selenu, stroncia a antimonu. Monokrystalický panel č. 10 byl vybrán pro nejvyšší obsah mědi, cínu, antimonu, olova. Jako třetí typ vzorku byl vybrán tenkovrstvý panel 17.

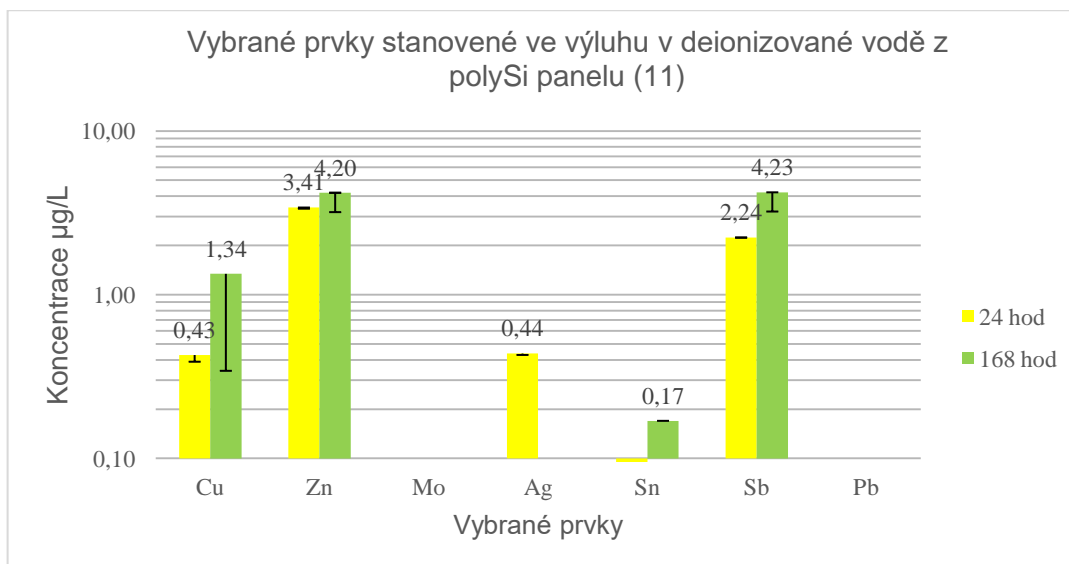
Roztoky získané z výluhů deionizovanou vodou nebylo potřeba ředit, roztoky výluhů s činidlem EDTA byly ředěny 10x 2 % HNO₃.

4. 3. 1. LOUŽENÍ V DEIONIZOVANÉ VODĚ

V deionizované vodě byla koncentrace vyloužených prvků nižší než v případě činidla EDTA, nedosahovaly ani desítek µg/l. Mezi prvky s nejvyšší průměrnou koncentrací byl stanoven sodík a vápník. Následoval hořčík, mangan, měď, zinek, stroncium, cín, antimon, baryum. Ostatní prvky byly naměřeny pouze v některých časových experimentech nebo panelech. Prvky kobalt, arsen a indium byly stanoveny pod detekční limity.

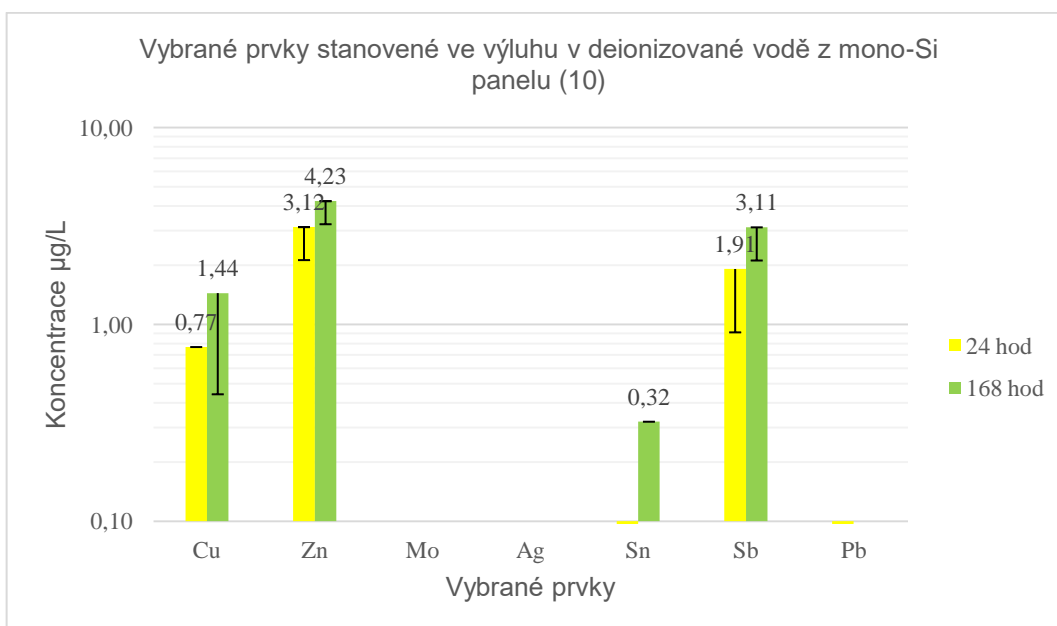
Pro potřebu grafů byla používána jednotka µg/l, kdežto výsledky v tabulce 10 jsou v rámci srovnání s ostatními tabulkami výsledků uvedeny v mg/kg (přepočteny na navážku a příslušný objem).

V obrázku 10 je grafické znázornění výsledků polykrystalického panelu 11 (poly-Si 11) a z něj vyloužených prvků v deionizované vodě. Jak je z grafu patrné, množství mědi vzrůstá s delším časovým intervalem. V době 24 hodin byla koncentrace na 0,43 µg/l, kdežto v době 168 hodin byla 1,34 µg/l. Také množství zinku se zvedlo, i když o menší množství – z 3,41 µg/l na 4,2 µg/l. Stříbro bylo v čase 24 hodin na koncentraci 0,44 µg/l, v delším úseku ale nebylo stanoveno. Cín se vyšplhal na 0,17 µg/l, předtím byla jeho koncentrace o desetinu nižší. Množství antimonu vzrostlo jednou tolik, z 2,24 na 4,23 µg/l. Molybden ani olovo nebyly v tomto případě detekovány.



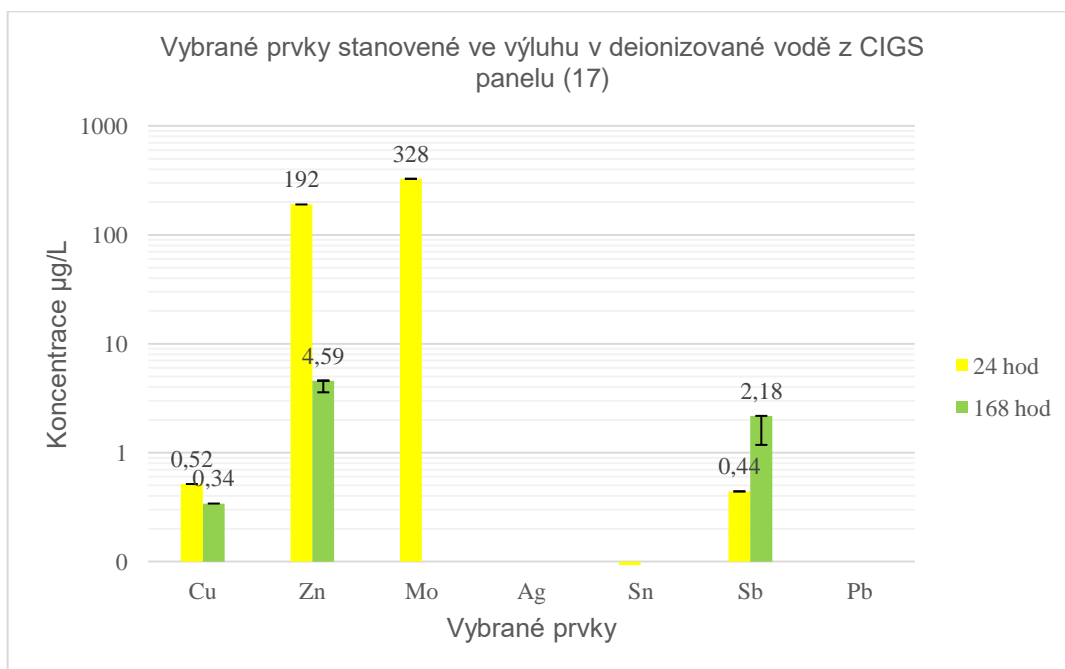
Obrázek 10. Obr. 10. Znáznornění vybraných prvků polykrystalického panelu (poly-Si 11) ve výluhu deionizovanou vodou (µg/l)

V obrázku číslo 11 je grafické znázornění výsledků monokrystalického panelu (mono-Si 10) a z něj vyloužených prvků v deionizované vodě. Jak je z grafu patrné, koncentrace mědi vzrůstá s delším časovým intervalem. V době 24 hodin byla koncentrace na 0,77 µg/l, kdežto v době 168 hodin byla 1,44 µg/l. Také množství zinku se více loužilo, i když o menší množství – z 3,12 µg/l na 4,22 µg/l. Cín se dosáhl hodnoty 0,32 µg/l. Množství antimonu vzrostlo z 1,91 na 3,11 µg/l. Olovo mělo nízkou koncentraci v případě 24 hodin (0,01 µg/l), která se snížila pod detekční limit. Molybden a stříbro nebyly detekovány.



Obr. 11. Znáznornění vybraných prvků monokrystalického panelu ve výluhu deionizovanou vodou (µg/l)

V obrázku 12 je grafické znázornění výsledků vybraných prvků vyloužených z tenkovrstvého panelu CIGS 17 v deionizované vodě. Oproti předcházejícím grafům je graf 10 opačného charakteru. Koncentrace prvků se ve většině případů s časem snižují. Koncentrace mědi se snížila z 0,52 $\mu\text{g/l}$, na 0,34 $\mu\text{g/l}$. Obsah zinku je proti předcházejícím vyšší, činí 192 $\mu\text{g/l}$ a klesá na pouhých 4,59 $\mu\text{g/l}$. V tomto vzorku se objevuje molybden s koncentrací 328 $\mu\text{g/l}$. Cín se objevuje jen v případě 24 hodin a to v necelé desetině $\mu\text{g/l}$. Antimon má u tohoto vzorku jako jediný zvyšující se charakter. Jeho koncentrace se zvedá z 0,44 na 2,18 $\mu\text{g/l}$. Olovo a stříbro jsou v obou časových úsecích pod mezí detekce.



Obr. 12. Znázornění vybraných prvků tenkovrstvého panelu CIGS 17 ve výluhu deionizovanou vodou ($\mu\text{g/l}$)

Následuje tabulka 6, ve které jsou všechny stanovené průměrné koncentrace prvků z panelů ve výluhu s deionizovanou vodou.

Tab. 6. Průměrná koncentrace prvků z panelů ve výluhu s deionizovanou vodou (mg/kg)

Prvek	Izotop	Poly-Si	Mono-Si	CIGS 17	Poly-Si	Mono-Si	CIGS 17
		24h	24h	24h	168h	168h	168h
Li	7	0,012	<DL	<DL	0,032	0,013	0,001
Na	23	2,469	1,878	3,984	4,890	3,792	2,854
Mg	25	0,162	0,291	0,527	0,164	0,367	0,445
Ca	44	1,839	2,322	3,053	2,497	3,289	3,101
Cr	52	<DL	<DL	<DL	0,001	0,001	0,001
Mn	55	0,001	0,003	0,008	0,001	0,003	0,008
Fe	57	<DL	0,057	0,145	<DL	<DL	<DL
Co	59	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Ni	60	<DL	<DL	0,011	<DL	<DL	<DL
Cu	65	0,004	0,008	0,005	0,013	0,014	0,003
Zn	66	0,034	0,031	1,916	0,042	0,042	0,046
Ga	71	<DL	<DL	0,008	0,000	0,000	0,000
As	75	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Se	82	<DL	<DL	0,041	<DL	<DL	<DL
Rb	85	<DL	<DL	0,000	<DL	<DL	<DL
Sr	86	0,006	0,006	0,010	0,007	0,008	0,007
Mo	98	<DL	<DL	3,283	<DL	<DL	<DL
Ag	109	0,004	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Cd	111	<DL	<DL	0,041	<DL	<DL	<DL
In	115	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Sn	118	0,001	0,001	0,001	0,002	0,003	<DL
Sb	121	0,022	0,019	0,004	0,042	0,031	0,022
Ba	137	0,002	0,003	0,006	<DL	0,002	0,002
Pb	208	<DL	0,001	<DL	<DL	<DL	<DL

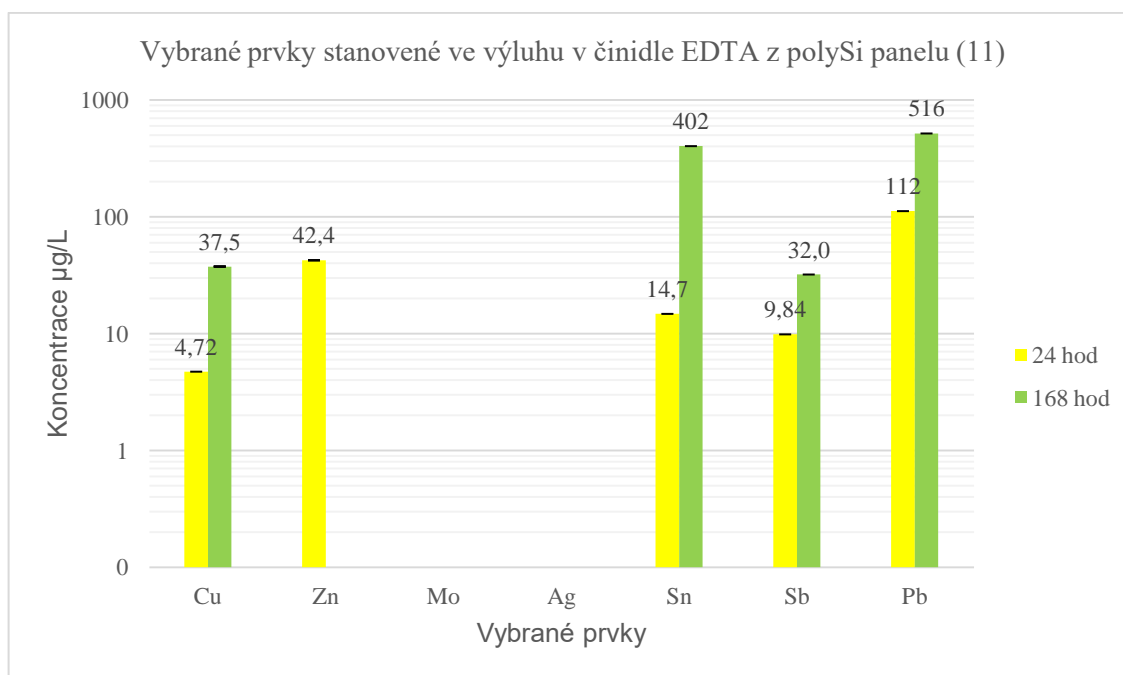
*Poly - polykrystalický panel, Mono – monokrystalický panel, CIGS- tenkovrstvý panel CIGS

4. 3. 2. LOUŽENÍ V ČINIDLE EDTA

V činidle EDTA se koncentrace loužených prvků lišila od prvků loužených z vodního roztoku. Vyšší koncentrace naměřené u všech vzorků byly u cínu a galia. Ostatní prvky byly naměřeny pouze v některých časových úsecích nebo panelech. Prvky sodík, vápník, chrom, arsen, selen, rubidium, stříbro, baryum jsou pod detekčním limitem.

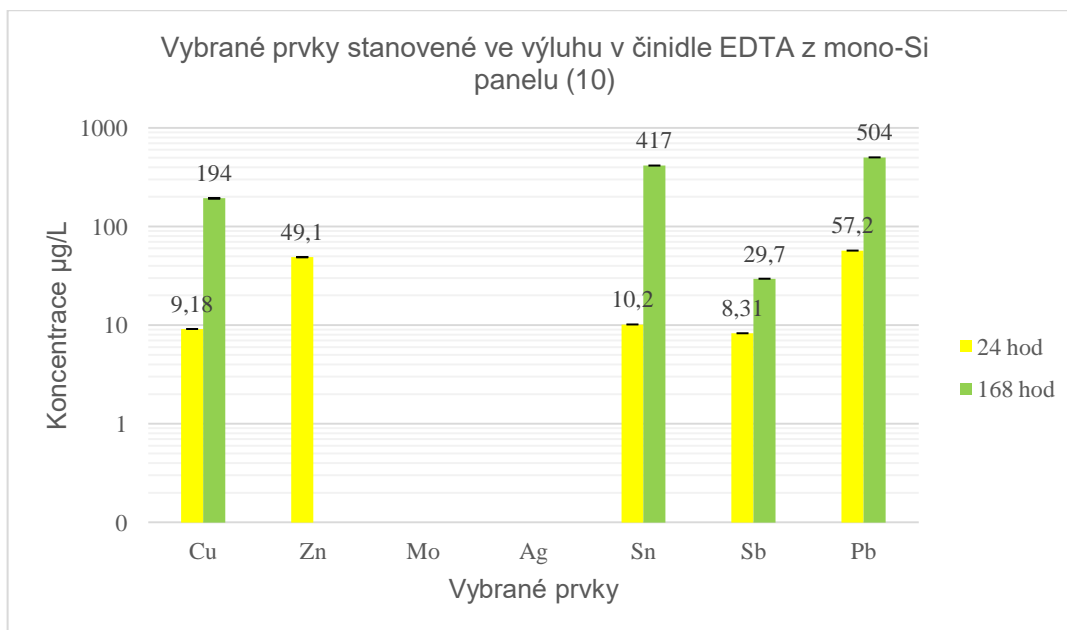
Pro potřebu grafů byla používána jednotka $\mu\text{g/l}$, kdežto výsledky v tabulce 11 jsou v rámci srovnání s ostatními tabulkami výsledků uvedeny v mg/kg .

V obrázku 13 je grafické znázornění výsledků výluhů prvků z polykrystalického panelu (poly-Si 11) louženého v činidle EDTA. Jak je z grafu patrné, množství mědi narůstá s delším časovým intervalem. V době 24 hodin byla koncentrace na $4,72 \mu\text{g/l}$, kdežto v době 168 hodin byla $37,5 \mu\text{g/l}$. Zinek byl naměřen pouze v čase 24 hodin, a to $42,4 \mu\text{g/l}$. Cín se zvýšil $14,7 \mu\text{g/l}$, na $402 \mu\text{g/l}$. Množství antimonu vzrostlo z $9,84 \mu\text{g/l}$ na $32,0 \mu\text{g/l}$. Olovo bylo v tomto vzorku značných koncentrací, tedy $112 \mu\text{g/l}$ se změnou na $516 \mu\text{g/l}$. Molybden ani stříbro nebyly v tomto vzorku stanoveny.



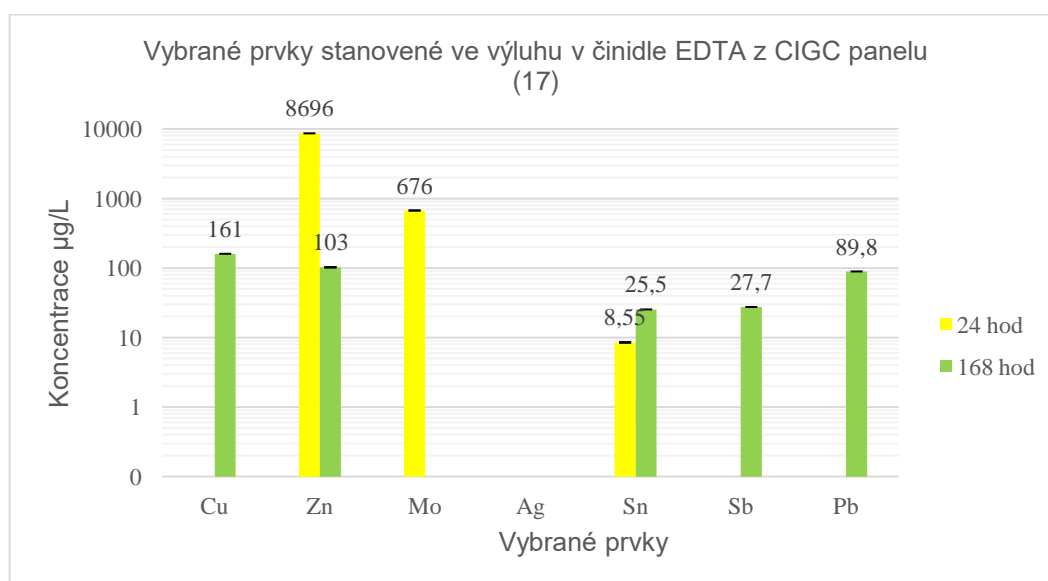
Obr. 13. Znázornění vybraných prvků polykrystalického panelu ve výluhu činidlem EDTA ($\mu\text{g/l}$)

V obrázku číslo 14 je grafické znázornění výsledků monokrystalického panelu 10 (mono-Si 10) s prvky louženými v činidle EDTA. Jak z grafu vyplývá, množství mědi vzrůstá s delším časovým intervalem. V době 24 hodin byla koncentrace na $9,18 \mu\text{g/l}$, kdežto v době 168 hodin byla $194 \mu\text{g/l}$. Zinek byl naměřen pouze v čase 24 hodin, a to $49,1 \mu\text{g/l}$. Cín se z hodnoty $10,2 \mu\text{g/l}$ zvedl na $417 \mu\text{g/l}$. Množství antimonu vzrostlo z $8,31$ na $29,7 \mu\text{g/l}$. Olovo se zvýšilo z $57,2 \mu\text{g/l}$ na $504 \mu\text{g/l}$. Molybden a stříbro nebyly detekovány.



Obr. 14. Znázornění vybraných prvků monokrystalického panelu ve výluhu činidlem EDTA ($\mu\text{g/l}$)

V obrázku číslo 15 je grafické znázornění výsledků vybraných prvků loužených v činidle EDTA. Oproti předcházejícím grafům je graf 13 opačného charakteru, jeho charakter odpovídá výluhům v deionizované vodě. Koncentrace zájmových prvků je ve většině případů stanovena v případě 168 hodin, v čase 24 hodin jsou vzorky spíše pod detekčním limitem. Je tomu tak u koncentrace mědi, která je stanovena pouze v delším časovém úseku, a to na $161 \mu\text{g/l}$. Obsah zinku, který je ze všech nejvyšší, činí $8696 \mu\text{g/l}$ a klesá na pouhých $103 \mu\text{g/l}$ v čase 24 hodin. Koncentrace molybdenu činí $676 \mu\text{g/l}$ ve výluhu v čase 24 hodin, ve výluhu 168 h není stanoven. Cín má v grafu viditelně stoupající charakter, z $8,55 \mu\text{g/l}$ ve 24 hodinách se zvedá na $25,5 \mu\text{g/l}$. Antimon je stanoven v případě 168 hodin, a to s koncentrací $27,7 \mu\text{g/l}$. Olovo je stanoveno též jen v případě 168 hodin v hodnotě $89,8 \mu\text{g/l}$. Stříbro je zde stanoveno pod mezí detekce.



Obr. 15. Znázornění vybraných prvků tenkovrstvého panelu (CIGS) ve výluhu činidlem EDTA ($\mu\text{g/l}$)

V tabulce 7 je vypočtená celková loužitelnost zájmových prvků ve fotovoltaických panelech, jejíž hodnoty se pohybují v ‰. Vyšších hodnot dosahují výluhy z tenkovrstvých panelů CIGS 17, z nichž je nejvyšší hodnoty zinek – 10,319 ‰.

Tab. 7. Celková vyloužitelnost zájmových prvků (‰) ve fotovoltaických panelech

Prvek	vylouženo ‰		
	Poly-Si 11	Mono-Si 10	CIGS 17
Cu	0,002	0,002	0,061
Zn	3,184	1,452	10,319
Se	<DL	<DL	1,062
Mo	<DL	<DL	4,242
Ag	0,006	<DL	<DL
Cd	<DL	<DL	3,374
Sn	0,001	0	0,03
Sb	0,012	0,012	0,635
Ba	0,097	0,478	0,121
Pb	<DL	0	<DL

*Poly - polykrystalický panel, Mono – monokrystalický panel, CIGS- tenkovrstvý panel CIGS

Stanovené koncentrace jednotlivých prvků z loužících testů vzorků poly-Si 11, mono-Si 10 a CIGS 17 jsou uvedené v tabulce 8.

Tab. 8. Průměrná koncentrace prvků z panelu ve výluhu s činidlem EDTA (mg/kg)

Prvek	Izotop	Poly-Si		Mono-Si		Poly-Si	
		11	10	CIGS 17	11	Mono-Si 10	CIGS 17
		24h	24h	34h	168h	168h	168h
Li	7	0,033	<DL	<DL	0,075	0,104	<DL
Na	23	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Mg	25	<DL	0,473	0,876	<DL	1,277	1,329
Ca	44	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Cr	52	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Mn	55	<DL	0,032	<DL	<DL	0,020	0,019
Fe	57	<DL	5,025	<DL	<DL	<DL	<DL
Co	59	<DL	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
Ni	60	<DL	<DL	<DL	0,020	0,037	<DL
Cu	65	0,047	0,092	<DL	0,375	1,941	1,612
Zn	66	0,424	0,491	86,960	<DL	<DL	1,031
Ga	71	0,002	0,001	0,048	0,015	0,014	0,010
As	75	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Se	82	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Rb	85	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Sr	86	<DL	<DL	<DL	0,466	0,466	<DL
Mo	98	<DL	<DL	6,755	<DL	<DL	<DL
Ag	109	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Cd	111	<DL	<DL	0,651	<DL	<DL	<DL
In	115	0,001	<DL	0,062	<DL	<DL	<DL
Sn	118	0,147	0,102	0,086	4,022	4,167	0,255
Sb	121	0,098	0,083	<DL	0,320	0,297	0,277
Ba	137	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Pb	208	1,117	0,572	<DL	5,161	5,040	0,898

*Poly - polykrystalický panel, Mono – monokrystalický panel, CIGS- tenkovrstvý panel CIGS

4. 4. VÝSLEDKY STANOVENÍ RTUTI

Koncentrace rtuti se pohybovala od 0,001 mg/kg u tenkovrstvého vzorku CIGS 17 do 0,012 mg/kg u monokrystalického vzorku 13 (Mono 13). Hodnota RSD se pohybovala od 1,06 do 7,41 %.

Výsledky stanovení jsou zobrazené v tabulce 9.

Tab. 9. Stanovení průměrné koncentrace rtuti ve vzorcích fotovoltaických panelů (mg/kg)

Poly 1	RSD %	Mono 3	RSD %	Mono 4	RSD %	Poly 6	RSD %	Poly 7	RSD %	Mono 9	RSD %	Mono 10	RSD %
0,003	7,36	0,004	1,06	0,005	6,33	0,006	4,61	0,005	2,35	0,008	4,34	0,007	2,34
Poly 11	RSD %	Mono 12	RSD %	Mono 13	RSD %	Poly 14	RSD %	Poly 15	RSD %	CIGS 17	RSD %	Mono 19	RSD %
0,011	7,41	0,003	2,06	0,012	5,26	0,007	1,70	0,003	7,05	0,001	4,39	0,010	5,47

*Poly - polykrystalický panel, Mono – monokrystalický panel, CIGS- tenkovrstvý panel CIGS

4. 5. PŘEPOČET PRVKŮ NA CELKOVÝ OBSAH V PANELU

Na základě stanovených koncentrací prvků bylo možno orientačně vypočítat celkový obsah prvků v panelech. V monokrystalickém a polykrystalickém panelu a dosahovala nejvyšší hmotnosti měď 53 418 mg (mono-Si10) a 39 719 mg (poly-Si 11). V tenkovrstvém panelu CIGS bylo 1 398 mg. Vysokých hodnot u krystalických panelů dosáhl také antimon, který je v panelu mono-Si 10 obsažen 27 04 mg a v polykrystalickém panelu (poly-Si 11) dokonce 36 841 mg. V CIGS panelu dosahuje množství 509 mg. Cín je monokrystalickém panelu (mono-Si 10) v množství 33 878 mg a polykrystalickém panelu (poly-Si) 11 je obsažen 8 889 mg. V tenkovrstvém panelu je obsaženo 509 mg cínu. Stříbro má z vybraných panelů nejvyšší množství v polykrystalickém (poly-Si 11), kde je 15 315 mg. V panelu tenkovrstvém panelu CIGS má jen 12,4 mg. V panelu CIGS zato dosáhl nejvyšší hmotnosti molybden, a to 12 768 mg.

Detailnější přepočty prvků jsou uvedeny v tabulce 10.

Tab. 9. Celkové stanovení obsahu prvku (mg) na hmotnost fotovoltaického panelu

Prvek	celkový obsah prvku (mg) na panel		
	mono-Si 10	poly-Si 11	CIGS 17
Cu	53418	39719	1398
Zn	354	209	3063
Se	501,1	757,2	636
Mo	7,92	28,4	12768
Ag	10345	15315	12,4
Cd	4,79	7,22	199
Sn	33878	8889	509
Sb	27043	36841	115
Ba	86,1	339	652
Pb	53846	10990	21,6

Orientační převod celkové hmotnosti prvku v panelu na cenu za něj může přiblížit tento příklad:

Obsah stříbra může dosahovat až 25 g na 1 panel, což představuje potenciální hodnotu až 14 US\$/panel. V přepočtu na tunu (1250 g/t) může stříbro v krystalických panelech výjimečně dosáhnout až 14000 Kč (v 1 t vyřazených panelů; 1 oz Ag = 17 US\$/).

5. DISKUZE

Vzorky celkových panelů

Ve vzorcích fotovoltaických panelů byly ve velké míře zastoupeny sodík (až 89 635 mg/kg – CIGS 17) a vápník (až 45 626 mg/kg – mono 19). Takto velké množství je dané složením tvrzeného skla, které zastupuje největší hmotnost panelu. U tenkovrstvého vzorku je množství Na větší téměř až 6 000 mg/kg. Rozdíl je daný podkladem, který tvoří u panelu CIGS sklo. Množství železa se ve vzorcích pohybuje mezi 29 174 mg/kg (poly-Si 11) a 6424 mg/kg (CIGS 17). Jungbluth (2005) uvádí, že je železo součástí tvrzeného skla.

Hořčík dosahující až 20 326 mg/kg (CIGS 17) je ve fotovoltaických panelech zastoupený v antireflexní vrstvě ve sloučenině MgF_2 . Tato vrstva slouží ke snížení odrazivosti, a tím pádem ke zvýšení účinnosti aktivní vrstvy. Množství hliníku stanovené ve vzorcích se pohybovalo od 12 621 mg/kg (poly-Si 6) do 3 150 mg/kg (CIGS 17). Hliník je zastoupený hlavně v polykrystalických a monokrystalických panelech, neboť společně se stříbrem tvoří kontakty připojené na aktivní vrstvu. Obsah stříbra se ve vzorcích pohyboval mezi 1 347 mg/kg (poly-Si 6) a 228 mg/kg (poly-Si 14). V tenkovrstvém panelu CIGS bylo množství stříbra spíše symbolické – 0,75 mg/kg, což není překvapivé, neboť funkci kontaktů zde plní molybden, který je ve vzorku CIGS 17 v množství 774 mg/kg. Ve vzorcích poly-Si a mono-Si je molybden stanoven většinou pod detekčním limitem. Obsah titanu se pohybuje mezi 3 830 mg/kg (mono-Si 9) a 171 mg/kg (CIGS 17). Titan je součástí TCO vrstvy ve formě oxidu. Jeho účelem je lepší vedení elektrického proudu. V této práci byl titan u tenkovrstvého panelu CIGS stanoven s nejnižším obsahem. Měď je jedním z prvků, který se používá pro vodivost elektrického proudu. V kombinaci s indiem, galiem a selenem se měď používá jako vodivá vrstva v tenkovrstvých panelech CIGS. Koncentrace mědi byla analýzou stanovena na 84,7 mg/kg, což mě například v porovnání s množstvím 16 521 mg/kg v krystalickém panelu poly-Si 7 udivuje. Je zřejmě možné, že díky kombinaci s In, Ga a Se není potřeba velkého množství mědi v aktivní vrstvě. Nejvyšší množství zinku, 186 mg/kg, stanovené v tenkovrstvém panelu GIGS 17, by mohlo odpovídat skutečnosti, že se v tenkovrstvých panelech CIGS používá ve dvojité přední vrstvě kontaktů dopované hliníkem (Ward a kol., 2002). V krystalických vzorcích se jeho obsah pohybuje v rozsahu 5,10 – 101 mg/kg. Arsen je jedním z potenciálně nebezpečných prvků v panelech. Jeho koncentrace se pohybuje mezi 44,4 mg/kg (poly-Si 11) – 6,04 mg/kg (mono-Si 13). Selen je dalším z vodivých prvků v CIGS panelu, jeho množství ve vzorku CIGS 17 bylo stanoveno na 38,5 mg/kg. U krystalických článků se jeho obsah pohyboval mezi 38,8 mg/kg (poly-Si 10) a 18,4 mg/kg (mono-Si 4). Cín se používá v transparentní vodivé vrstvě společně ve formě SnO_2 s oxidem india nebo oxidem zinečnatým. Koncentrace cínu se pohybovala mezi 2 053 mg/kg (mono-Si 10) a 30,8 mg/kg (CIGS 17). Obsah antimonu se pohyboval v rozmezí 1 889 mg/kg (poly-Si 11) – 7 mg/kg (CIGS 17). Antimon je přítomen ve sklech fotovoltaických panelů. Olovo by se v materiálu k výrobě fotovoltaických panelů nemělo vyskytovat. Jeho obsah však byl mezi 3 263 mg/kg (mono-Si 10) a 1,31 mg/kg (CIGS 17). Jeho obsah ve vzorcích by se dal vysvětlit pájecí slitinou Sn/Pb nebo jako zbytek polyvinylchloridu (PVC).

RSD se u vzorků celkových panelů hodně lišila, pohybovala se mezi 0,01 – 431 %. Tato chyba mohla být dána celkovou nehomogenitou vzorku nebo nízkými hodnotami blízko detekčního limitu.

Vzorky odebraného skla

Svrchní ochrannou vrstvu fotovoltaického panelu tvoří tvrzené sklo (sodnovápenaté). Obsah hořčíku se pohybuje mezi 19 691 mg/kg (poly-Si 18) a 248 mg/kg (mono-Si 19). Hořčík tvoří ve sloučenině MgF_2 antireflexní vrstvu, která zvyšuje účinnost aktivní vrstvy díky své schopnosti snižování odrazivosti světla od vrstvy skla. Sklo by mělo (např. dle Jungbluth, 2005) obsahovat nižší množství oxidu železa, kvůli lepší propustnosti pro světlo. Koncentrace železa stanoveného ve vzorcích odebrané vrstvy skla se v této práci pohybuje mezi 1 032 mg/kg (poly-Si 18) a 820 mg/kg (mono-Si 12). V práci Latunussa a kol. (2016) je uvedeno, že sklo, chránící fotovoltaické články, obsahuje antimon v rozmezí 0,01 - 1 %/kg skla. V porovnání s touto prací je hodnota antimonu ve skle podobná, v panelech se koncentrace antimonu se pohybovala kolem 1 800 mg/kg, což odpovídá asi 1,85 %/ kg skla. Celkový obsah antimonu však závisí na typu panelu. Nejvyšší stanovená koncentrace antimonu ve vzorcích skel byla 2 128 mg/kg (poly-Si), nejnižší 3,40 mg/kg (CIGS 16).

Kovy byly ve vrstvě skla obsaženy jen v malém množství. Hliník byl stanoven v rozpětí 8 862 mg/kg (mono-Si 19) – 2 900 mg/kg (CIGS 17). Nejvyšší koncentrace titanu, který je součástí TCO, byla naměřena 209 mg/kg (poly-Si 18) a nejnižší 24,75 mg/kg (poly-Si 15). Měď byla stanovena v rozpětí 3,62 mg/kg (mono-Si 13) - 0,40 mg/kg (mono-Si 4). Obsah zinku ve skle se pohyboval mezi 11,6 mg/kg (poly-Si 11) a 1,28 mg/kg (mono-Si 19). Arsen byl stanoven pouze u vzorku mono-Si 19 s množstvím 1,16 mg/kg a vzorku CIGS 16 s hodnotou 3,62 mg/kg. Obsah selenu se ve skle pohyboval mezi 12 – 15 mg/kg. Stříbro se pohybovalo v rozmezí 2,18 mg/kg (poly-Si 7) – 0,04 mg/kg (mono-Si 8), jinak se obsah stříbra pohyboval kolem detekčního limitu. Koncentrace cínu se pohybovaly mezi 18,9 mg/kg (CIGS 17) a 4,28 mg/kg (poly-Si 11). Naměřené hodnoty olova se ve většině případů pohybovaly mezi 1 a 2 mg/kg, v případě mono-Si 3 to bylo 16, 1 mg/kg.

Nízká hodnota RSD výsledků ukazuje na homogenitu tvrzeného skla.

Výluhy z deionizované vody

Ve vzorcích loužených v deionizované vodě docházelo ke změnám stanovených koncentrací v průběhu času. Ne vždy se ale jednalo o vzestupný charakter. V polykrystalickém panelu (poly-Si 11) se zvyšovala koncentrace mědi z 0,004 na 0,013 mg/kg. Obsah zinku vzrostl z 0,034 na 0,042 mg/kg. Koncentrace stroncia zaznamenala vzestup z 0,006 na 0,007 mg/kg. Množství antimonu se z 0,022 zvýšilo na 0,042 mg/kg. Naopak koncentrace stříbra se s časem snižovala. Ve 24 hodinovém experimentu byla závěrečná koncentrace stanovena na 0,004 mg/kg, zatímco v experimentu trvajícím 168 hodin byla závěrečná koncentrace stříbra pod detekčním limitem. Rozdíl v koncentracích může být dán nestejným rozložením vodivých kontaktů, kdy jich ve vzorku určenému ke 168

hodinovém experimentu nebylo dostatečné množství. V monokrystalickém panelu 10 (mono-Si 10) byla stanovena vyšší koncentrace mědi než u polykrystalického panelu. Koncentrace Cu se v monokrystalickém vzorku změnila z 0,008 mg/kg na 0,014 mg/kg. Obsah zinku vzrostl z 0,031 na 0,042 mg/kg. Stroncium zaznamenalo nárůst z 0,006 na 0,008 mg/kg. Koncentrace cínu vzrostla z 0,001 na 0,003 mg/kg. Množství antimonu se z 0,019 zvýšilo na 0,031 mg/kg. Stříbro nebylo ve výluhu z polykrystalického vzorku stanoveno, což je překvapivé, neboť je součástí vrstvy s kontakty. Je však možné, že vzorek nebyl dostatečně homogenní nebo v něm nebylo dostatečné množství kontaktů. Naopak v tenkovrstvém panelu typu CIGS č. 17 vykázal vzrůst koncentrace pouze antimon, a to z 0,004 mg/kg na 0,022 mg/kg. Ostatní prvky dosahovaly nízkých koncentrací a často vykazovaly klesající trend v čase. Koncentrace mědi klesla z 0,005 na 0,003 mg/kg. Obsah zinku, který byl u tohoto vzorku očekávaný ve vyšším množství, neboť tvoří přední vrstvu kontaktů (Ward a kol., 2002), klesl z 1,916 mg/kg na 0,046 mg/kg. Tato hodnota je shodná s hodnotou naměřenou v krystalických vzorcích v čase 168 hodin. V tomto vzorku se dle očekávání objevilo galium s koncentrací 0,008 mg/kg a selen, který na konci 24 hodinového experimentu vykazoval koncentraci 0,041 mg/kg, v experimentu 168 hodin nedosáhla jeho koncentrace detekčního limitu. Dalším prvkem, jehož přítomnost byla očekávána, byl molybden, který měl ve výluhu za 24 hodin koncentraci 3,283 mg/kg, v čase 168 hodin se loužil pod mez detekce. V čase 24 hodin bylo stanoveno kadmium v množství 0,014 mg/kg.

Na základě stanovených hodnot byla vypočtena celková vyloužitelnost vodních výluhů. Nejvyšších hodnot byl zinek, a to u krystalického panelu (poly-Si 11) 1,452 %, u monokrystalického panelu (mono-Si 10) 3,184 %, nejvyšší hodnoty vykazoval panel CIGS 17 - 10,319 %. I pro ostatní prvky byly nejvyšší hodnoty převážně u tenkovrstvého panelu CIGS 17: selen 1,062 %, molybden 4,242 %, kadmium 3,374 %. Se, Mo a Cd jsou prvky z aktivní vrstvy v tenkovrstvých panelech. Nejvyšší hodnota detekovaná pro stříbro byla v případě polykrystalického vzorku (poly-Si 11), a to 0,006 %.

Výluhy z činidla EDTA

Vzorky loužené v činidle EDTA se většinou vyznačovaly vzrůstající koncentrací v čase. V polykrystalickém panelu 11 (poly-Si 11) docházelo ke zvyšování koncentrace mědi z 0,047 mg/kg na 0,375 mg/kg. Překvapivý byl obsah galia v polykrystalickém článku, který činil 0,002 mg/kg v experimentu 24 hodin a 0,015 mg/kg v experimentu 168 hodin. Koncentrace stroncia byla stanovena na konci 168 hodin na 0,466 mg/kg. Koncentrace cínu se zvýšila z 0,147 mg/kg na 4,022 mg/kg. Množství antimonu se změnilo z 0,098 mg/kg na 0,320 mg/kg. U olova došlo ke zvýšení z 1,117 na 5,161 mg/kg, což byl překvapivý výsledek vzhledem k tomu, že by se v panelech nemělo objevovat. Vliv na jeho obsah by mohla mít pájecí slitina Sn/Pb. Pouze u zinku a india byl patrný sestupný trend, a to pokles z 0,424 mg/kg u zinku (což je 10x větší množství než u deionizované vody) a z 0,001 mg/kg u india, kdy hodnota klesla pod detekční limit. U monokrystalického panelu (mono-Si 10) byla koncentrace mědi vyšší než u polykrystalického vzorku, přičemž vzrostla z 0,092 mg/kg na 1,941 mg/kg. Galium, o němž nebyla v literatuře o monokrystalických panelech nalezena žádná

zmínka, bylo v analýzách detekováno a jeho koncentrace měla v experimentu vzrůstající charakter v čase, vzrostlo z 0,001 mg/kg v 24 hodinovém experimentu na 0,014 mg/kg. Stroncium bylo detekováno ve výluhu 168 hodin s množstvím 0,466 mg/kg. Množství cínu se zvýšilo z 0,102 na 4,167 mg/kg. Antimon vzrostl z 0,083 na 0,297 mg/kg. Ve vzorku bylo stanoveno i olovo s obsahem 0,572 mg/kg ve 24 hodinách a 5,040 mg/kg ve 168 hodinách. Koncentrace zinku se snížila, a to z 0,491 mg/kg pod detekční limit ve 168 hodinách. Oproti krystalickým článkům byla koncentrace zinku u tenkovrstvého článku 17 opačného trendu. V čase 24 hodin měl 86,960 mg/kg a ve 168 hodinách 1,031 mg/kg. Očekávané galium mělo koncentraci 0,048 mg/kg v době 24 hodin, v čase 168 hodin se vyloužilo na koncentraci 0,010 mg/kg (konečná u krystalických). Dalším prvkem, jehož přítomnost byla očekávána, je molybden. Molybden slouží v panelech typu CIGS jako vodič. Jeho obsah je jednou vyšší než v tenkovrstvém článku shodného typu, a to 6,755 mg/kg. Pak v čase 168 hodin shodně klesá pod mez detekce. Kadmium zde bylo stanoveno pouze v čase 24 hodin v množství 0,651 mg/kg, stejně tak indium v množství 0,062 mg/kg. Stoupající trend měla měď stanovená v případě 168 hodin, a to 1,612 mg/kg. Stoupla také koncentrace cínu z 0,086 mg/kg (24 h) na 0,255 mg/kg (168h). Antimon byl stanoven v 168 hodinách s 0,277 mg/kg a olovo s 0,898 mg/kg.

Nutno říci, že se stanovené hodnoty lišily i mezi stejnými typy panelů. Mohlo to být dáno místem odebrání vzorku z panelu, nečistotami ze spodních vrstev panelu, které nebyly dokonale odebrány, postupem zpracování. Rozdíly ale mohou být dané už postupem při výrobě panelů a aplikaci jednotlivých vrstev, například v antireflexní vrstvě.

V práci Dias a kol. (2016) byl v prvním kroku použit výluh lučavkou královskou a následné měření na AAS, aby se prokázala přítomnost stříbra. Ve druhém kroku byla k rozkladu panelu použita HNO_3 a pro kvantifikaci opět AAS. Množství stříbra bylo stanoveno na 630 g/t, což koreluje s výsledkem této práce. Pro rozklady byla také použita lučavka královská, měření proběhlo na ICP-MS. Množství stříbra stanoveného v této práci se pohybovalo mezi 228 – 1 347 mg/kg (poly 6).

Vzhledem k obsahu některých prvků, které jsou ve vyšší koncentraci škodlivé pro životní prostředí, byly provedeny loužící testy, které měly stanovit koncentraci vybraných prvků. Tyto hodnoty jsou popsány v kapitole výsledky. Koncentrace prvků se měnily jak podle typu panelu, tak podle extrakčního činidla. U monokrystalických a polykrystalických vykazovaly koncentrace zájmových prvků v čase rostoucí trend. Výsledné koncentrace prvků z vodných výluhů byly následně použity ke srovnání s mezními hodnotami vyluhování uvedenými v Rozhodnutí Rady (ES 1999/31/ES, článek 16, příloha II). Srovnání proběhlo s parametry pro mg/kg sušiny ($L/S=2$ l/kg). Dle srovnaných hodnot zájmových prvků lze zařadit fotovoltaické panely do skupiny inertního odpadu. Hodnota molybdenu uvedená ve Věstníku je 0,3 mg/kg. U monokrystalických a polykrystalických panelů byla hodnota pod detekční limit, ale u vzorku CIGS byla 3,283 mg/kg, proto by šlo zařadit tento panel do této skupiny. Hodnota kadmia ve Věstníku je uvedena 0,03 mg/kg, v případě panelu CIGS je koncentrace 0,041

mg/kg, proto by se dal i z hlediska kadmia zařadit mezi inertní. Antimon je ve Věstníku daný na koncentraci 0,02 mg/kg a tuto hodnotu překračuje polykrystalický vzorek 11 s koncentrací 0,22 v případě 24 hodin. Pokud by se srovnaly i hodnoty výluhů po 168 hodinách, polykrystalický vzorek 11 (poly-Si 11) má koncentraci Sb 0,042 mg/kg. U monokrystalického vzorku (mono-Si 10) jde o koncentraci 0,031 mg/kg a GIGS 0,022 mg/kg Sb. Vzorek CIGS 17 z hlediska zinku o koncentraci 1,916 mg/kg by bylo možné také zařadit mezi inertní odpady s hodnotou 2 mg/kg. Ostatní zájmové prvky ve vzorcích fotovoltaických panelů vycházejí pod hodnoty řadící je k inertním odpadům.

Fotovoltaické panely by se tedy daly zařadit do kategorie odpadů inertních, které by mohly být přijaty na skládky, avšak hodnoty v této práci mohou být zkreslené nestejnoroostí vzorku. Skládky by však měly být poslední možností zpracování odpadů.

6. ZÁVĚR

V teoretické části práce byly popsány druhy krystalických a tenkovrstvých fotovoltaických panelů včetně jejich vrstev a využitých kovů. Také byly popsány případy některých studií na panelech po ukončení jejich životnosti.

Analýzy potvrdily kromě hlavních prvků panelů (Si, Al, Fe, Na, Ca) zvýšené obsahy zájmových prvků (zejména některých kovů jako Cu, Ag, Sb, Sn, Zn, Pb) na úrovni desítek až tisíců mg/kg v závislosti na typu zpracovávaného vzorku. Potenciálně ekonomicky zajímavou hodnotu vykazují obsahy Ag. Koncentrace Ag dosahují hodnot stovek až 1 300 mg/kg (~ 1 200 g Ag/t panelů) pro některé typy zpracovávaných vzorků. V přepočtu na jeden panel může dosáhnout obsah Ag až 25 g (1 250 g/t panelů), což odpovídá přibližně hodnotě až 14 000 Kč / t panelů (1oz Ag ≈ 17 US\$). Z dalších kovů vykazují vysoké hodnoty Cu (až 16700 mg/kg), Sb (až 1890 mg/kg) nebo Sn (až 2050 mg/kg).

Na základě analytických výsledků koncentrací zájmových prvků – Cu, Zn, Ag, As, Mo, Se, Sr, Sn, Sb, Pb – byly vybrány vzorky pro loužící experimenty. Experimenty proběhly ve dvou činidlech, v deionizované vodě a v simulantu EDTA, které měly nahradit vyluhování v přírodních podmínkách. Průběh experimentů byl ve dvou časových intervalech, a to v čase 24 hodin a 168 hodin. Získaná data neprokázala významnou loužitelnost prvků, a tím hrozící případnou kontaminaci životního prostředí. Na základě dat z loužících experimentů je možné vzorky fotovoltaických panelů zařadit do kategorie inertního odpadu (Rozhodnutí Rady ES 1999/31/ES, čl. 16, příl. II). Ani přepočet ekonomicky významných prvků na celkovou hmotnost panelu nepřinesl zajímavé výsledky.

Pro přesnější určení potenciální rizikovosti fotovoltaických panelů životnímu prostředí by bylo potřeba provést větší množství testů ve více časových úsecích.

7. LITERATURA

- Alsema, E. A., & de Wild-Scholten, M. J. (2006, May). Environmental impacts of crystalline silicon photovoltaic module production. In *Materials Research Society Symposium Proceedings* (Vol. 895, p. 73). Warrendale, Pa.; Materials Research Society; 1999.
- Alsema, E. A., & de Wild-Scholten, M. J. (2007, September). Reduction of the environmental impacts in crystalline silicon module manufacturing. In *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference* (pp. 829-836). WIP-Renewable Energies.
- Manuál AMA, 2008. AMA 254 Advanced Mercury Analyzer, Specification Sheet. LECO corporation
- Bae, D., Gho, J., Shin, M., & Kwon, S. (2013). Effect of zinc addition on properties of cadmium sulfide layer and performance of Cu (In, Ga) Se₂ solar cell. *Thin Solid Films*, 535, 162-165.
- Bartlome, R., Strahm, B., Sinquin, Y., Feltrin, A., Ballif C. (2010). Laser applications in thin-film photovoltaics. *Applied Physics B*, 100.2: 427-436.
- Bombach, E., Muller, A., Wambach, K., & Rover, I. (2005, June). Recycling of solar cells and modules—recent improvements. In *Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain* (pp. 6-10).
- Brož, K., & Šourek, B. (2003). *Alternativní zdroje energie*. Vydavatelství ČVUT.
- Caselli, D., Liu, Z., Shelhammer, D., & Ning, C. Z. (2014). Composition-graded nanowire solar cells fabricated in a single process for spectrum-splitting photovoltaic systems. *Nano letters*, 14(10), 5772-5779.
- Cenek, M. *Obnovitelné zdroje energie. 2. upr. a dopl. vyd. Praha: FCC Public, 2001, 208 s. ISBN 80-901-9858-9.*
- Dargel, R., Heinemeyer, F., Köntges, M., Vogt, J., & Vogt, C. (2009). Detection of trace impurities in Cu (In, Ga) Se₂ thin film solar cells by laser ablation ICP-MS. *Microchimica Acta*, 165(3-4), 265-270.
- Ducháček, V. (2006). *Polymery-výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 2. vyd. Praha: VŠCHT. 280 s. ISBN 80-7080-617-6.*
- Feng, M. H., Shan, X. Q., Zhang, S., & Wen, B. (2005). A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl₂, and NaNO₃ extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley. *Environmental Pollution*, 137(2), 231-240.
- Granata, G., Pagnanelli, F., Moscardini, E., Havlik, T., & Toro, L. (2014). Recycling of photovoltaic panels by physical operations. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 123, 239-248.
- Hahn, G., & Schönecker, A. (2004). New crystalline silicon ribbon materials for photovoltaics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(50), R1615.

Haselhuhn, Ralf. (2011). *Fotovoltaika: budovy jako zdroj proudu. I. české vyd. Ostrava: HEL. 176 s.* ISBN 978-80-86167-33-6.

<http://www.dupont.com/products-and-services/solar-photovoltaic-materials/what-makes-up-solar-panel.html>, 27. 7. 2017

<https://www.nrel.gov/pv/copper-indium-gallium-diselenide-solar-cells.html>, 14. 8. 2017

Jain, V. K., Kumar, P., Bhandari, D., & Vijay, Y. K. (2010). Growth and characterization of transparent conducting nanostructured zinc indium oxide thin films. *Thin Solid Films*, 519(3), 1082-1086.

Jelínek, E., & Juláková, E. (2008). Moderní analytické metody v geologii. *Skripta VŠCHT*.

Johnson, W. M., & Maxwell, J. A. (1981). *Rock and mineral analysis*. John Wiley & Sons.

Jungbluth, N. (2005). Life cycle assessment of crystalline photovoltaics in the Swissecoinvent database. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 13(5), 429-446.

Kanda, H., Uzum, A., Harano, N., Yoshinaga, S., Ishikawa, Y., Uraoka, Y., ... & Ito, S. (2016). Al₂O₃/TiO₂ double layer anti-reflection coating film for crystalline silicon solar cells formed by spray pyrolysis. *Energy Science & Engineering*, 4(4), 269-276.

Kartopu, G., Tempez, A., Clayton, A. J., Barrioz, V., Irvine, S. J. C., Olivero, C., ... & Cooper, J. (2014). Chemical analysis of Cd_{1-x}Zn_xS/CdTe solar cells by plasma profiling TOFMS. *Materials Research Innovations*, 18(2), 82-85.

Latunussa, C. E., Ardente, F., Blengini, G. A., & Mancini, L. (2016). Life Cycle Assessment of an innovative recycling process for crystalline silicon photovoltaic panels. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 156, 101-111.

Mihaljevič, M., Strnad, L., & Šebek, O. (2004). Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii. *Chemické listy*, 98(3), 123-130.

Potts, P. J., & Cresser, M. (1987). *A handbook of silicate rock analysis*: Blackie, Glasgow, 1987 (ISBN 0-216-91794-8). xi+ 622 pp. Price£ 128.00.

PV CYCLE. (2013). European Association for the recovery of photovoltaic modules, Annual Report.

Příbil, Rudolf. (1977). *Komplexometrie*. Praha: SNTL.

Quaschnig, V. (2010). *Obnovitelné zdroje energií. I. vyd. Praha: Grada, 296 s. Stavitel*. ISBN 978-80-247-3250-3.

Quevauviller, P. (1998). Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. Standardization. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 17(5), 289-298.

Radziemska, E., Ostrowski, P., & Seramak, T. (2009). Chemical treatment of crystalline silicon solar cells as a main stage of PV modules recycling. *Ecological Chemistry and Engineering. S*, 16(3), 379-388.

Rocchetti, L., & Beolchini, F. (2015). Recovery of valuable materials from end-of-life thin-film photovoltaic panels: environmental impact assessment of different management options. *Journal of Cleaner Production*, 89, 59-64.

Směrnice Rozhodnutí Rady ES, 1999/31/ES ze dne 19 prosince 2002, článek 16, příloha II.

Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2012/19/EC ze dne 4. července 2012 o odpadních elektrických a elektronických zařízeních.

Savvilotidou, V., Antoniou, A., & Gidakos, E. (2017). Toxicity assessment and feasible recycling process for amorphous silicon and CIS waste photovoltaic panels. *Waste Management*, 59, 394-402.

Tammaro, M., Rimauro, J., Fiandra, V., & Salluzzo, A. (2015). Thermal treatment of waste photovoltaic module for recovery and recycling: Experimental assessment of the presence of metals in the gas emissions and in the ashes. *Renewable Energy*, 81, 103-112.

Tsai, C. Y., & Tsai, C. Y. (2014). Development of amorphous/microcrystalline silicon tandem thin-film solar modules with low output voltage, high energy yield, low light-induced degradation, and high damp-heat reliability. *Journal of Nanomaterials*, 2014.

Van Loon, J. C., & Barefoot, R. R. (1991). *Determination of the precious metals: selected instrumental methods*. John Wiley & Son Ltd.

Vyhláška č. 352/2005 Sb. o podrobnostech nakládání s elektrozařízeními a elektroodpady a o bližších podmínkách financování nakládání s nimi (vyhláška o nakládání s elektrozařízeními a elektroodpady) ze dne 5. září 2005, se změnami 65/2010 Sb. a 285/2010 Sb.

Ward, J. S., Ramanathan, K., Hasoon, F. S., Coutts, T. J., Keane, J., Contreras, M. A., ... & Noufi, R. (2002). A 21.5% efficient Cu (In, Ga) Se₂ thin-film concentrator solar cell. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 10(1), 41-46.

Wong, J. H., Royapoor, M., & Chan, C. W. (2016). Review of life cycle analyses and embodied energy requirements of single-crystalline and multi-crystalline silicon photovoltaic systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 608-618.